

Thermische Desorptionsspektroskopie am Beispiel  
des Systems Nickelfilm/Wasserstoff  
— Apparative Einflüsse, Modelle, Auswertung —

vorgelegt  
von

Alfred Mörtel

aus

Fürth

1980





Digitized by the Internet Archive  
in 2026

[https://archive.org/details/IA41546215\\_0012](https://archive.org/details/IA41546215_0012)



Thermische Desorptionsspektroskopie am Beispiel  
des Systems Nickelfilm/Wasserstoff  
– Apparative Einflüsse, Modelle, Auswertung –

Den Naturwissenschaftlichen Fakultäten  
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg  
zur  
Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt  
von  
Alfred Mörtel  
aus  
Fürth

Als Dissertation genehmigt von den Naturwissenschaft-  
lichen Fakultäten der Universität Erlangen-Nürnberg



Tag der mündlichen Prüfung

19.12.1980

Vorsitzender der Promotionskommission:

Professor Dr. H. We

Erstberichterstatter:

Professor Dr. G. We

Zweitberichterstatter:

Professor Dr. J. He

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von März 1977 bis Dezember 1980 im Institut für Physikalische Chemie II der Universität Erlangen-Nürnberg unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. G. Wedler ausgeführt.

Herrn Prof. Dr. G. Wedler danke ich für die Anregung zu dieser Arbeit, für sein stetes Interesse an ihrem Fortgang und für die wertvollen Ratschläge bei der Deutung der Ergebnisse.

Mein Dank gilt auch den Angestellten der Glasbläserei, der mechanischen Werkstatt und der Elektronikwerkstatt, ohne deren fachliches Können die Durchführung der Experimente nicht möglich gewesen wäre.



## Literaturverzeichnis

- /1/ G. Ehrlich  
J. Appl. Phys. 32 (1961) 4
- /2/ P. A. Redhead  
Vacuum 12 (1962) 203
- /3/ G. Carter  
Vacuum 12 (1962) 245
- /4/ G. Ehrlich  
Advanc. Catal. 14 (1963) 255
- /5/ L. A. Péttermann  
Progress in Surface Science Vol.3, Hrsg. S.G. Davison  
Pergamon Press New York 1973, S.1
- /6/ D. A. King  
Surface Sci. 47 (1975) 384
- /7/ M. Smutek, S. Cerny u. F. Buzek  
Advanc. Catal. (1975) 343
- /8/ D. Menzel  
Interactions on Metal Surfaces, Hrsg. R. Gomer  
Springer-Verlag Berlin (1975) 101
- /9/ P. T. Dawson u. P. C. Walker  
Experimental Methods in Catalytic Research, Hrsg. R. B.  
Anderson u. P. T. Dawson, Acad. Press New York (1976) 211
- /10/ R. J. Cvetanovic u. Y. Amenomiya  
Advanc. Catal. 17 (1967) 103
- /11/a) G. Wedler, G. Fisch und H. Papp  
Ber. Bunsenges. physik. Chem. 74 (1970) 186  
b) H. Papp  
Dissertation, Erlangen (1972)
- /12/ H. Betz  
Dissertation, Erlangen (1977)
- /13/ M. Procop u. J. Völter  
Surface Sci. 33 (1972) 69
- /14/ J. Heidberg, H. Stein u. E. Riehl  
Proc. Int. Top. EPS-Conf., Vibrations at Surfaces  
Plenum Press, New York (1981)  
H. Ruhmann  
Private Mitteilungen

- /15/ A. Roth  
Vacuum Technology, North-Holland P.C. Amsterdam (1976)
- /16/ R. Jaeckel  
Handbuch der Physik 12 (1958) 515  
Hrsg. S. Flügge, Springer-Verlag Berlin
- /17/ C. M. Chan u. W. H. Weinberg  
Appl. Surface Sci. 1 (1978) 377
- /18/ J. L. Taylor u. W. H. Weinberg  
Surface Sci. Lett. 78 (1978) 1508
- /19/ D. Edwards Jr.  
J. Vac. Sci. Technol. 11 (1974) 1141
- /20/ B. McCarroll  
J. Appl. Phys. 40 (1969) 1
- /21/ G. Lewin  
J. Vac. Sci. Technol. 5 (1968) 1
- /22/ T. Edmonds u. B. P. Hobson  
J. Vac. Sci. Technol. 2 (1965) 182
- /23/ L. Landau u. E. M. Lifschitz  
Hydrodynamik, Akademie-Verlag Berlin (1971)  
H. S. Carslaw u. J. C. Jaeger  
Conduction of Heat in Solids, Oxford (1959)
- /24/ T. W. Hickmott  
J. Appl. Phys. 31 (1960) 128
- /25/ G. Steidl  
Dissertation, Erlangen (1978)  
C. Pluntke  
Dissertation, Erlangen (1979)
- /26/ D. Alpert  
Handbuch der Physik 12 (1958) 609  
Hrsg. S. Flügge, Springer-Verlag Berlin  
Leybold-Heraeus  
Gebrauchsanweisung zum IM 41
- /27/ R. Gorte u. L. D. Schmidt  
Appl. Surface Sci. (1979) 381
- /28/ L. D. Schmidt  
The Physical Basis for Heterogeneous Catalysis  
Hrsg. E. Drauglis u. R. J. Jaffee, Plenum Press N.Y. (1971)

- /29/ G. Wedler u. G. Alshorachi  
Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 84 (1980) 277
- /30/ M. R. Shanabarger  
Surface Sci. 44 (1974) 297  
Solid State Comm. 14 (1974) 1015
- /31/ D. A. King  
Surface Sci. 64 (1977) 43
- /32/ C. Steinbrüchel  
Surface Sci. Lett. 81 (1979) 1645  
Appl. Phys. 19 (1979) 413
- /33/ R. Gorte u. L. D. Schmidt  
Surface Sci. 76 (1978) 559
- /34/ G. Ehrlich  
J. Phys. Chem. 59 (1955) 173
- /35/ G. Wedler  
Chemisorption: An Experimental Approach  
Butterworths, London (1976)  
F. C. Tompkins  
Chemisorption of Gases on Metals  
Academic Press, London (1978)
- /36/ A. Clark  
The Theory of Adsorption and Catalysis  
Academic Press, New York (1970)
- /37/ R. G. Jones u. D. L. Perry  
Surface Sci. 82 (1979) 540
- /38/a) D. L. Adams  
Surface Sci. 42 (1974) 12  
b) C. G. Goymour u. D. A. King  
J. Chem. Soc. Farad. Transactions 1, 69 (1973) 737 u. 749
- /39/ T. L. Hill  
Statistical Mechanics, McGraw-Hill New York (1958)
- /40/ S. Glasstone, K. J. Laidler u. H. Eyring  
The Theory of Rate Processes, McGraw-Hill N.Y. (1941)
- /41/ L. A. Pétermann  
Adsorption-Desorption Phenomena  
Hrsg. F. Ricca, Academic Press New York (1972)
- /42/ R. J. Madix, G. Ertl u. K. Christmann  
Chem. Phys. Lett. 62 (1979) 38

- /42/ H. Moesta  
Chemische Statistik, Springer-Verlag Berlin (1979)
- /44/ K. Christmann  
Habilitationsschrift, München (1978)
- /45/ J. Behm, K. Christmann u. G. Ertl  
Solid State Comm. 25 (1978) 763
- /46/ K. Christmann, R. J. Behm, G. Ertl, M. A. Van Hove  
u. W. H. Weinberg  
J. Chem. Phys. 70 (1979) 4168
- /47/ D. Edwards Jr.  
Surface Sci. 49 (1975) 393  
Surface Sci. 69 (1977) 301
- /48/ C. M. Chan, R. Aris u. W. H. Weinberg  
Appl. Surface Sci. 1 (1978) 360
- /49/ J. A. Konvalinka, J. J. F. Scholten u. J. C. Rasser  
J. Catal. 48 (1977) 365
- /50/ E. Bauer, F. Bonczek, H. Poppa u. G. Todd  
Surface Sci. 53 (1975) 87
- /51/ J. L. Taylor u. W. H. Weinberg  
Surface Sci. 78 (1978) 259
- /52/ W. L. Winterbottom  
J. Vac. Sci. Technol. 9 (1972) 936  
Surface Sci. 37 (1973) 195
- /53/ C. Pisani, G. Rabino u. F. Ricca  
Surface Sci. 41 (1974) 277
- /54/ K. Christmann, O. Schober, G. Ertl u. M. Neumann  
J. Chem. Phys. 60 (1974) 4528
- /55/ P. T. Dawson u. Y. K. Peng  
Surface Sci. 23 (1972) 565
- /56/ J. T. Yates, P. A. Thiel u. W. H. Weinberg  
Surface Sci. 84 (1979)
- /57/ M. Abramowitz u. I. A. Stegun  
Handbook of Mathematical Functions, New York (1970)
- /58/ H. Pfnür, P. Feulner, H. A. Engelhardt u. D. Menzel  
Chem. Phys. Lett. 59 (1978) 481
- /59/ J. A. Konvalinka u. J. J. F. Scholten  
J. Catal. 48 (1977) 374

- /60/ C. Wölfig  
Dissertation, Hannover (1967)
- /61/ H. Reichenberger  
Dissertation, Erlangen 1970
- /62/ B. A. Sexton, B. G. Baker, u. R. A. Armstrong  
J. Vac. Sci. Technol. 13 (1976) 1144
- /63/ F. J. Bröcker u. G. Wedler  
Z. Phys. Chem. Neue Folge 75 (1971) 299  
F. J. Bröcker  
Dissertation, Hannover (1967)
- /64/ G. Wedler u. P. Wißmann  
Z. Naturforsch. 23a (1969) 1537
- /65/ H. Rinne  
Dissertation, Hannover (1974)
- /66/ M. Procop u. J. Völter  
Z. physik. Chem. 253 (1972) 33
- /67/ C. Benndorf u. F. Thieme  
Z. physik. Chem. Neue Folge 87 (1973) 40
- /68/ P. Nowacki u. R. Duś  
Ann. Soc. Chim. Polonorum 51 (1977) 103
- /69/ A. M. Horgan u. D. A. King
- /70/ N. Taylor u. R. Coasey  
Adsorption- Desorption- Phenomena  
Hrsg. F. Ricca, Academic Press New York (1972) (beide Arb.)
- /71/ J. Lapujoulade u. K. S. Neil  
Surface Sci. 35 (1973) 288
- /72/ J. Lapujoulade u. K. S. Neil  
J. Chem. Phys. 57 (1972) 3535
- /73/ A. M. Horgan u. I. Dalins  
Surface Sci. 41 (1974) 624
- /74/ G. Fisch  
Dissertation, Erlangen (1970)
- /75/ G. Reuh  
Diplomarbeit, Erlangen (1980)
- /76/ M. Procop u. J. Völter  
Z. physik. Chem. 253 (1972) 42
- /77/ T. B. Grimley u. S. M. Walker  
Surface Sci. 14 (1969) 395

/78/ G. Wanner

Integration gewöhnlicher Differentialgleichungen  
BI Mannheim (1969)

/79/ H. Knapp u. G. Wanner

Überblicke Mathematik, Hrsg. D. Laugwitz, BI Mannheim (1968)

| <u>Inhalt</u>                                                                                             | Seite |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| 1. Einleitung                                                                                             | 1     |
| 2. Versuchsdurchführung                                                                                   |       |
| 2.1 Versuchsanordnung                                                                                     |       |
| 2.1.1 UHV-Apparatur                                                                                       | 5     |
| 2.1.2 Druckmeßgeräte                                                                                      | 7     |
| 2.1.3 Meßzelle und Heizvorrichtung                                                                        | 8     |
| 2.1.4 Temperatursteuerung                                                                                 | 11    |
| 2.2 Versuchsdurchführung                                                                                  |       |
| 2.2.1 Erzeugen des UHV und Präparation<br>der Filme                                                       | 13    |
| 2.2.2 Adsorption und Desorption                                                                           | 13    |
| 3. Der Zusammenhang zwischen Druck und Desorp-<br>tionsrate                                               |       |
| 3.1 Bilanzgleichung für die Desorption                                                                    |       |
| 3.1.1 Grundlegende Bemerkungen                                                                            | 15    |
| 3.1.2 Unendlich schnell gepumptes System                                                                  | 22    |
| 3.1.3 Formulierung der Bilanzgleichung<br>unter Berücksichtigung der appa-<br>rativen Gegebenheiten       | 25    |
| 3.1.4 Der Einfluß von Temperaturinhomo-<br>genitäten auf die stationäre Bi-<br>lanzgleichung              | 28    |
| 3.2 Bestimmung der Pumpgeschwindigkeit                                                                    |       |
| 3.2.1 Dynamische Methode                                                                                  | 31    |
| 3.2.2 Stationäre Methode                                                                                  | 42    |
| 3.2.3 Das Zeitverhalten bei den Messungen<br>zur stationären Eichung der Pump-<br>geschwindigkeit         | 49    |
| 3.3 Einige Anmerkungen zur absoluten Druck-<br>messung und zum thermomolekularen Druck-<br>effekt         | 58    |
| 4. Kinetische Ansätze für $R_d$ und Auswertever-<br>fahren                                                |       |
| 4.1 Die Bilanzgleichung für die adsorbier-<br>ten Teilchen in Anwesenheit von Read-<br>sorptionsprozessen |       |

|                                                                                       |     |
|---------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 4.1.1 Allgemeine Formulierung                                                         | 61  |
| 4.1.2 Diskussion der Grenzfälle $r_a \approx 0$<br>und $r_a \approx r_d$              | 64  |
| 4.2 Phänomenologische Ansätze für die Netto-<br>desorptionsrate auf kinetischer Stufe |     |
| 4.2.1 Einfaches Kinetikmodell ohne Pre-<br>cursor                                     | 69  |
| 4.2.2 Einfaches Kinetikmodell mit Pre-<br>cursor                                      | 70  |
| 4.2.3 Kinetische Ansätze bei Berücksich-<br>tigung von lateraler Wechselwirkung       | 77  |
| 4.2.4 Einige Anmerkungen zu den präexpo-<br>nentiellen Faktoren                       | 81  |
| 4.3 Gleichgewichtsdesorption                                                          |     |
| 4.3.1 Adsorption vom Langmuirtyp                                                      | 89  |
| 4.3.2 Adsorbat-Adsorbat-Wechselwirkung                                                | 96  |
| 4.4 Auswerteverfahren                                                                 |     |
| 4.4.1 Grundlegende Bemerkungen                                                        | 99  |
| 4.4.2 Maxima- und Halbwertsbreitenanalyse                                             | 102 |
| 4.4.3 Methoden, die die Integration der<br>Spektren erfordern                         | 117 |
| 4.4.4 Numerische Methoden                                                             | 121 |
| 5. Darstellung der experimentellen Ergebnisse                                         |     |
| 5.1 Untersuchung der Erstdesorption von auf<br>Glas aufgedampften Filmen              |     |
| 5.1.1 Herstellungsbedingungen und Eigen-<br>schaften der Filme                        |     |
| 5.1.2 Reproduzierbarkeit der Spektren                                                 | 128 |
| 5.1.3 Desorptionsspektren und ihre Aus-<br>wertung                                    |     |
| 5.1.3.1 Spektren im Belegungsbe-<br>reich $n \leq 1,2n_{R,max}$                       | 133 |
| 5.1.3.2 Belegungsabhängigkeit und<br>Vollbelegung                                     | 147 |
| 5.1.4 Beeinflussung der TD-Spektren durch<br>Abweichungen des $T(t)$ -Verlaufes von   |     |

|                                                                           |     |
|---------------------------------------------------------------------------|-----|
| der Linearität und durch eine Tempe-<br>raturabhängigkeit der Vorfaktoren | 160 |
| 5.1.5 Isostere Desorptionswärmen                                          | 167 |
| 5.2 Messungen an hochausgetemperten Filmen                                |     |
| 5.2.1 Herstellungsbedingungen und Eigen-<br>schaften der Filme            | 170 |
| 5.2.2 Reproduzierbarkeit der Spektren                                     | 171 |
| 5.2.3 Desorptionsspektren und ihre Auswer-<br>tung                        | 173 |
| 6. Diskussion der Ergebnisse und Vergleich mit<br>der Literatur           |     |
| 6.1 Desorptionsspektren im Vergleich mit der<br>Literatur                 | 183 |
| 6.2 Ergebnisse der Auswertungen im Vergleich<br>mit der Literatur         |     |
| 6.2.1 Anfangshaftwahrscheinlichkeiten und<br>Gleichgewichtsdesorption     | 190 |
| 6.2.2 Zusammenfassung der Ergebnisse und<br>Vergleich mit der Literatur   | 192 |
| 7. Zusammenfassung und Ausblick                                           | 201 |
| 8. Anhang                                                                 | 204 |



## 1 Einleitung

Eine Störung des Gleichgewichtes zwischen der Adsorptionsphase und der Gasphase derart, daß vermehrt Teilchen in die Gasphase gelangen, führt zu einem Prozeß, den man als Desorption bezeichnet. Steht allein thermische Energie für das Aufbrechen der Bindung zwischen Adteilchen und Substrat zur Verfügung, so handelt es sich um thermische Desorption (TD).

Die Herbeiführung einer Nichtgleichgewichtssituation, die zu einer thermischen Desorption führt, kann auf zwei verschiedene Weisen geschehen. Sie kann (wie bei jeder chemischen Reaktion) durch Änderung der Konzentration der Ausgangs- oder Endprodukte (schnelle Verringerung des Drucks in der Gasphase) oder durch Änderung der Gleichgewichtskonstanten infolge einer Temperaturerhöhung stattfinden. Die Kinetik der Reaktion kann verfolgt werden über eine Meßgröße, die direkt die Konzentrationsänderung der Adteilchen erfaßt, oder über eine Änderung der Konzentration der Teilchen in der Gasphase. Auf letztere beschränkt sich diese Arbeit.

Unter thermischer Desorptionsspektroskopie (TDS) versteht man im engeren Sinne die Methoden, welche den Desorptionsprozeß mittels einer kontinuierlichen Temperaturerhöhung des Substrats bewirken. Besitzt die Temperatur-Zeit-Funktion eine mathematisch einfache Gestalt (z.B. linear), so kann man unter Zugrundelegung einfacher kinetischer Gleichungen (Ratengleichungen) aus den gemessenen Spektren Auskunft über die kinetischen Parameter der Desorption erhalten (temperaturprogrammierte Desorption, TPD).

Seit den fundamentalen Arbeiten von Ehrlich /1/, Redhead /2/ und Carter /3/ nimmt die TPD als eine, vom experimentellen Aufwand her betrachtet, leicht auszuführende Methode einen zentralen Platz in den Untersuchungsmethoden der Adsorption ein. In einer Vielzahl von Review-Artikeln (/4-9/) sind die verschiedenen experimentellen Methoden, kinetischen Ansätze

und Auswerteverfahren kritisch dargestellt.

In den meisten Arbeiten ist die Grundlage der Diskussion stets die, daß man sehr weit vom Gleichgewicht entfernt nur die Desorptionsrichtung der Reaktion



betrachtet. Die Rückreaktion, der Adsorptionsprozeß, im Zusammenhang mit Desorptionsmessungen als Readsorption bezeichnet, wird dabei allenfalls als Störung betrachtet, die zu vermeiden man bemüht sein muß.

Im Gegensatz dazu haben Cvetanovic und Amenomiya /10/ die Situation diskutiert, wenn Readsorptions- und Desorptionsprozesse praktisch mit gleicher Rate erfolgen. Das Gas-Festkörper-System durchläuft dann während des Aufheizvorganges eine Folge von Gleichgewichtszuständen. Unter solchen Bedingungen geht zwar der kinetische Aspekt der Desorptionsmessungen verloren, man kann jedoch an die gewonnenen Resultate den strengeren Maßstab der Gleichgewichtsthermodynamik anlegen.

Bei der Interpretation der im eigenen Hause bereits durchgeführten Desorptionsmessungen (z.B./11/,/12/) wurde das Readsorptionsproblem nicht in die Diskussion miteinbezogen.

Will man aus Desorptionsspektren Informationen über die qualitative Ebene hinaus erhalten, so ist es notwendig, die experimentellen Bedingungen quantitativ genau zu analysieren. Dabei treten zwei wesentliche Problemkomplexe auf,

- die dynamischen Bedingungen im Meßsystem
- die Rolle der Readsorption.

Formal kann man dies in einem quadratischen Diagramm (Abb.1)



Abb.1: Darstellung der experimentell möglichen Situationen

darstellen. In den Eckpunkten sind Autoren genannt, die TD-Messungen unter den entsprechenden experimentellen Bedingungen analysiert haben. Ein erstes Ziel der vorliegenden Arbeit besteht nun darin, die eigenen TD-Messungen in diesen Rahmen einzuordnen.

Dazu war es notwendig, die dynamischen Bedingungen im verwendeten Glaspumpstand quantitativ möglichst genau zu erfassen (Abschnitt 3).

Da eine Evaluation von kinetischen Daten oder von Gleichgewichtsdaten aus TD-Spektren nur im Rahmen von kinetischen Modellen bzw. von Gleichgewichtsmodellen möglich ist, wird das Problemfeld Auswerteverfahren-Modelle ausführlich diskutiert (Abschnitt 4). Besonderer Wert wird auch auf die Beschreibung von Auswertemethoden gelegt, die im Übergangsbereich der Überlegungen von Redhead und Cvetanovic und Amemiya noch anwendbar sind.

Die Aussagekraft von TD-Spektren wird am Beispiel des Systems Ni/H<sub>2</sub> untersucht (Abschnitt 5). Da dieses System mittels TDS sowohl an Filmen als auch an Einkristallen und polykristallinen Materialien bereits mehrfach untersucht wurde, eignet es sich in besonderem Maße zur Prüfung der Anwendbarkeit der diskutierten Modelle und Auswerteverfahren. Von Vorteil ist auch, daß auf eine Vielzahl von Ergebnissen aus anderen Untersuchungsbereichen zurückgegriffen werden kann.

## 2 Experimenteller Aufbau und Versuchsdurchführung

### 2.1 Versuchsanordnung

#### 2.2.1 UHV-Apparatur

Das Blockdiagramm der verwendeten Apparatur ist in Abb.2 dargestellt. Obwohl es sich bei der verwendeten Apparatur um einen Neuaufbau handelt, ist sie in ihren wesentlichen Grundzügen mit der bereits von Papp /11/ und Betz /12/ verwendeten Apparatur verwandt. Die einzelnen logischen Teile des Aufbaus sollen deshalb nur kurz erläutert werden.

In Abb.2 wurde die Apparatur so dargestellt, daß die realen geometrischen Verhältnisse in Aufsicht wiedergegeben sind. Bis auf das als Wasserstoffeinlaß dienende Pd-Röhrchen, die Hg-Diffusionspumpen, die Hg-Vorratsgefäße für die Hg-Standventile (nebst Steigrohren), die McLeod-Manometer und den Vorvakuumkolben (nebst Zuleitungen zur Ölrotationspumpe) ist die gesamte Apparatur bis ca. 600K ausheizbar. Die Pumpen P3 und P2 sind zueinander parallel und mit P1 in Serie geschaltet.

Die Apparatur besitzt drei für die Versuchsdurchführung zweckmäßige logische Teile

- das Dosier- und Vorratssystem bestehend aus dem Pipetensystem V4 - V8, den Vorratskolben K1 und K2 (je 2l) und dem Pd-Röhrchen, durch das Wasserstoff in die Apparatur eingeschleust werden kann. Die volumetrischen Daten für die Pipette sind:

V5/V4/V6, unterer Eichstrich von V6 :  $(31 \pm 1)\text{ml}$

V6/V8/V7, oberer Eichstrich von V6 :  $(42 \pm 2)\text{ml}$

- den Meß- und Analysenraum. Dieser besteht für die eigentlichen Adsorptionsmessungen aus dem durch V7 bzw. V6, V10, V03 und V05 abgetrennten Volumen. Für die De-

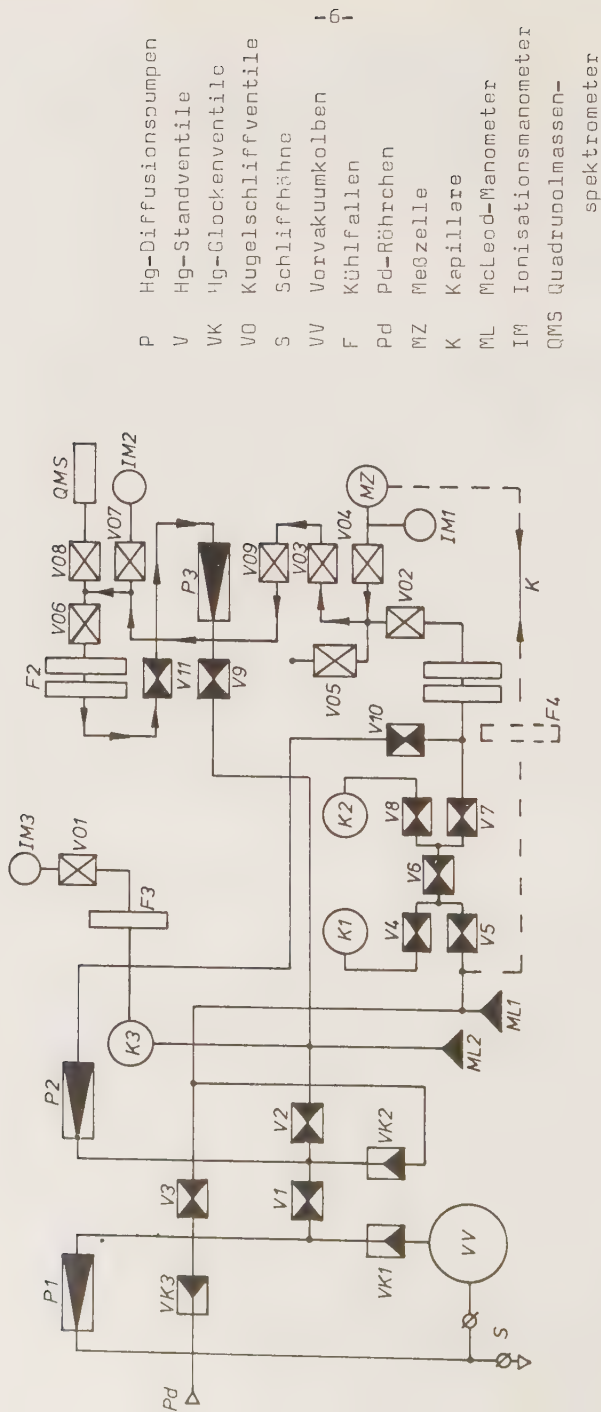


Abb.2: Blockdiagramm des verwendeten UHV-Pumpstandes

sorption besteht er aus dem durch die Ventile V02, V05 und V07 begrenzten Volumen. Eine Abtrennung des Teiles des Analysenraumes (durch V03 und V09), in dem sich das Quadrupolmassenspektrometer (QMS) befindet, ist während der Adsorptionsmessungen an den in der Meßzelle (MZ) aufgedampften Filme unerlässlich, wenn man quantitative Aussagen hinsichtlich der Menge der adsorbierten Teilchen während der Adsorption machen will.

- das Auffangvolumen, welches von V2 abgeschlossen wird und aus dem Vorratskolben V3 besteht. In ihm können die über P2 oder P3 (bei abgetrennten QMS) abgepumpten Gasmengen quantitativ bestimmt werden.

Der Pumpweg während der Desorption ist in Abb.2 durch Pfeile gekennzeichnet. In die Abbildung ist gestrichelt eine zu Eichzwecken (siehe Abschnitt 3) vorübergehend eingebaute Verbindung zur Meßzelle eingezeichnet (Kapillare K).

Der beschriebene Pumpstand wurde vollständig in den eigenen Werkstätten (Glasbläserei und mechanische Werkstatt) hergestellt.

### 2.1.2 Druckmeßgeräte

Sowohl im Dosiersystem als auch im Auffangvolumen kann der Druck mittels McLeod-Manometern gemessen werden. Im Auffangvolumen kann zusätzlich eine Messung des Gesamtdrucks mit einem Ionisationsmanometer vom Typ Bayard-Alpert der Firma Varian durchgeführt werden. Im Meß- und Analysenraum stehen zur Gesamtdruckmessung zwei Ionisationsmanometer IM 41 (ebenfalls Bayard-Alpert-Typ) der Firma Leybold-Heraeus zur Verfügung. Zur Analyse der Partialdrucke wird ein Quadrupolmassenspektrometer verwendet. Die Elektronik und die inneren Teile (Ionenquelle, Quadrupolsystem und Sekundärelektronen-

vervielfacher) stammen vom bereits von Papp verwendeten QMS AMP3 der Firma Atlas MAT GmbH. Das Gehäuse aus VA-Stahl wurde im eigenen Hause dem ursprünglichen Gehäuse nachgebaut. Dies geschah mit großer Präzision, da eine fehlerhafte Justierung der Ionenoptik und der Quadrupolstäbe unweigerlich einen großen Verlust an Auflösung mit sich gebracht hätte. Um den Leitwert zwischen der Meßzelle und IM1 möglichst gering zu halten, wurde dieses in der Nähe der Zelle angebracht. Bei Zugaben aus dem Pipettensystem kann dann jedoch IM1 nicht mehr durch ein Ventil abgetrennt werden. (Ursprünglich war IM1 hinter V05 angebracht).

### 2.1.3 Meßzelle und Heizvorrichtung

Abb.3a zeigt einen Schnitt durch die aus einem 500ml-Kolben bestehende Meßzelle. Am Ende des Zellenhalses, an dem sich die Abzweigung zur Vakuumapparatur befindet, sind zwei W-Steher (WS) eingeschmolzen, die mit ihren vakuumseitigen Enden bis in die Mitte der Meßzelle ragen. Diese Steher sind fast über die gesamte Länge belastet. An den beiden Enden ist die Metallwendel W (Ni-Draht, 0,5mmØ, Materials Research GmbH München) angepunktet. Durch Stromzufuhr kann dann ein Metallfilm ( $300\text{cm}^2$ ) auf die innere Wand der Meßzelle aufgedampft werden. Die sich an der Seite des Zellenhalses befindenden Ansatzrohre besitzen je eine Metalldurchführung, (WD), an die in der Zelle je ein Pt-Draht angepunktet ist. Diese sind mit den an der Zellenwand aufgeschmolzenen Pt-Kontaktfolien verbunden (PtF). Zwischen diesen Folien wird der elektrische Widerstand der aufgedampften Metallfilme mit einer Wheatstoneschen Brücke der Firma Wolff, Berlin, gemessen.

Zur Messung der Wandtemperatur der Meßzelle sind in die Außenseite Eisen-Konstantan-Thermoelemente (TE) eingebracht. Die Verbindung zwischen den Lötstellen der Thermoelmente und dem Glas ist nur mechanischer Natur. Eisen-Konstantan läßt sich mit Duranglas nicht verschmelzen. Wichtig ist da-

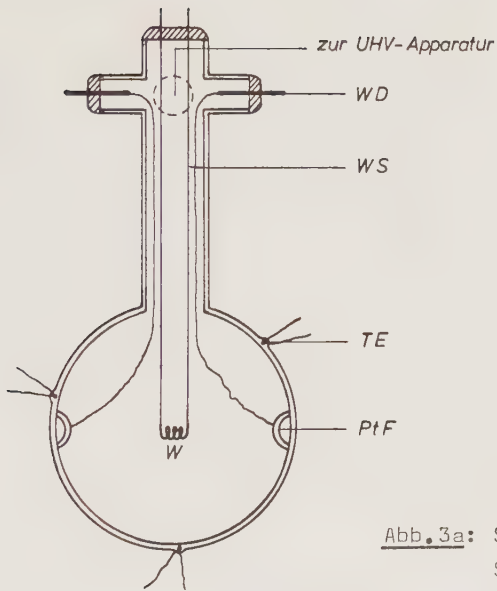


Abb. 3a: Schematische  
Skizze der  
Meßzelle

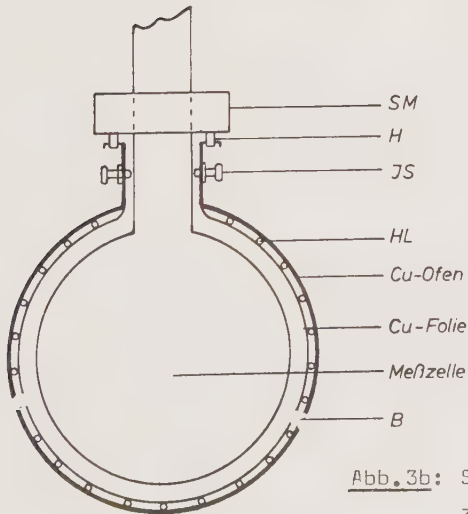


Abb. 3b: Skizze des Meß-  
zellenofens

bei für eine exakte Temperaturmessung, daß sich die Lötstellen innerhalb des Glases befinden.

In Abb.3b sind die Meßzelle und die Heizvorrichtung im Schnitt dargestellt. Am Zellenhals ist eine Stahlmanschette SM angebracht, an der sich zwei Haken H befinden, in die der Ofen eingehängt werden kann. Der aus Kupfer bestehende Ofen ist aus zwei aufklappbaren, mit einem Scharnier zusammengehaltenen Teilen aufgebaut. In die beiden halbkugelförmigen Teile sind Heizleiter HL spiralförmig eingebracht. Diese sind von der Zelle durch eine dünne Kupferfolie abgeschirmt. Im Ofen befinden sich Bohrungen B, die es gestatten zu prüfen, ob der Ofen konzentrisch um die Meßzelle angebracht wurde. Die Justierung erfolgt über vier Justierschrauben JS. Zwischen den Kupfer-Wandungen des Ofens ist ein mit Teflon isoliertes Eisen-Konstantan-Thermoelement eingequetscht (nicht in der Skizze gezeichnet).

Diese Anordnung besitzt gegenüber der von Betz gewählten /12/ zwei Vorteile.

- Durch die Verlegung der Heizleiter nach innen wird die Trägheit des Temperatur-Steuerregelkreises bei Verwendung eines in der Glaswand befindlichen Thermoelementes geringer.
- Die mechanische Befestigung des Ofens an der Meßzelle selbst gestattet eine Justierung des Ofens unabhängig von der exakten geometrischen Position der Zelle relativ zum Pumpstand. Damit kann eine nichtkonzentrische Anordnung weitgehend vermieden werden, wodurch Temperaturinhomogenitäten an der Meßzelle verhindert werden.

#### 2.1.4 Temperatursteuerung

Zur Temperatursteuerung wurde wie von Betz /12/ das Temperatursteuergerät TST der Firma Netzsch, Selb, verwendet. Es arbeitet als Proportional-Integral-Regler und besitzt eine Kompensation des Thermospannungs-Temperatur-Verlaufes für Eisen-Konstantan-Thermoelemente im Bereich  $-200^{\circ}\text{C}$  bis  $+400^{\circ}\text{C}$ . Eine Raumtemperatur-Kompensationsschaltung bewirkt, daß eine Vergleichslötstelle bei  $0^{\circ}\text{C}$  nicht erforderlich ist. Die realisierbaren Heizraten sind gerätemäßig fest vorgegeben. Über die Differenz von Soll- und Istwert wird eine mit einer Thyristorregelung versehene Leistungseinheit angesteuert, welche dem Ofen die erforderliche Leistung zuführt. Neben der Realisierung von linearen  $T(t)$ -Verläufen sind noch verschiedene andere einfache, aus linearen  $T(t)$ -Verläufen positiver und negativer Steigung mit dazwischenliegenden Temperaturhaltezeiten zusammengesetzte Funktionen programmierbar. Die Anpassung an die Trägheit der Regelstrecke erfolgt über die beiden Potentiometer "Nachstellzeit" und "Verstärkung".

Die für die benutzte Regelstrecke optimale Einstellung wurde auf folgende Art und Weise gewonnen: Es wurde ein  $T(t)$ -Programm verwendet, welches bis zu einer definierten Endtemperatur einen linearen zeitlichen Anstieg der Solltemperatur erzeugt und diese Endtemperatur dann konstant halten soll. Beim Experiment ist der Übergang von der Aufheizzone zur Konstanthaltezone stets mit einer abklingenden Temperaturoszillation um die Solltemperatur verbunden. Geht man stets von der gleichen Anfangstemperatur aus und mißt die Amplitude des Temperaturüberschwingens über die Haltemperatur hinaus als Funktion der Potentiometerstellungen "Verstärkung" und "Nachstellzeit", so sollte die Einstellung am günstigsten sein, welche die kleinsten Amplituden und Abklingzeiten des Einschwingvorganges besitzt. Die so gefundene beste Anpassung an die Regelstrecke besteht in einer

maximalen Verstärkung  $X_p$  und einer minimalen Nachstellzeit  $T_n$  (Potentiometerstellung 10!).

Die Empfindlichkeit des Gerätes (erkennbare Abweichung der wahren Temperatur von der Solltemperatur) beträgt etwa 1K.

Die Trägheit der Regelstrecke hängt entscheidend vom Ort des Steuerthermoelementes ab. Ein linearer  $T(t)$ -Verlauf am Ort der Meßzelle ist nur dann zu realisieren, wenn sich das Steuerthermoelement ebenfalls an der Meßzelle befindet. Da der Wärmetransport vom Ofen zur Meßzelle über eine Luftschicht (3-4mm dick) erfolgt, ist die Trägheit der Regelstrecke relativ groß. Treten dann in der Wärmebilanz zeitliche Inhomogenitäten auf (Verdampfungseffekte), so sind Regelabweichungen nur sehr schwer zu vermeiden. Verwendet man das innerhalb des Ofens angebrachte Thermoelement, so ist zwar ein exakt linearer  $T(t)$ -Verlauf an der Meßzelle nicht mehr realisierbar, es treten jedoch durch die erheblich reduzierte Trägheit der Regelstrecke praktisch keine Regelabweichungen in Form von Wendepunkten im  $T(t)$ -Verlauf mehr auf.

Da zu einem großen Teil Wärmestrahlung für den Wärmetransport verantwortlich ist und Glas für Wärmestrahlung praktisch transparent ist, wurde die Glasaußenwand mit Hydrokollag überzogen.

Nimmt man an, daß innerhalb des Glases ein Wärmetransport nur durch Wärmeleitung erfolgt, so kann unter stationären Bedingungen (konstante Wärmezufuhr) der Temperaturgradient innerhalb des Glases (2mm Wandstärke) bis zu Heizraten  $\dot{\theta} = 20\text{Kmin}^{-1}$  mit  $T \leq 1\text{K}$  abgeschätzt werden.

## 2.2 Versuchsdurchführung

### 2.2.1 Erzeugen des UHV und Präparation der Filme

Die zum Erzeugen des UHV notwendigen Arbeitsschritte sind an anderen Stellen bereits vielfach beschrieben worden (siehe z.B. /11/).

Zu erwähnen ist an dieser Stelle nur, daß das QMS mit etwa  $220^{\circ}\text{C}$  bei einer niedrigeren Temperatur ausgeheizt wurde als die übrige Apparatur (Meßzelle  $330^{\circ}\text{C}$ , übrige Apparatur kleiner  $300^{\circ}\text{C}$ ). Dies geschah, um thermische Belastungen der Schweißnähte und Durchführungen gering zu halten. Dennoch wurden nach 3-4-tägigen Ausheizzyklen Drucke kleiner als  $1 \cdot 10^{-7} \text{ Pa}$  am IM2 (also in der Nähe des QMS) erreicht.

Vor dem Aufdampfen der Filme wurde der für die TD erforderliche Ofen an der Meßzelle angebracht. Zur Herstellung der Filme wurde die Zelle mit einem Dewargefäß, welches mit flüssigem Stickstoff gefüllt war, umgeben. Die genaueren Bedingungen der Filmpräparation sind in Abschnitt 5 im einzelnen dargestellt. Das Aufdampfen der Filme erfolgte bei einer Mittentemperatur der Ni-Wendel von etwa  $1350 \text{ K}$  (pyrometrisch gemessen) und wurde über die Messung des Filmwiderstandes verfolgt.

### 2.2.2 Adsorption und Desorption

Nach dem Tempern der Filme wurde das System Meßzelle/Ofen mit mehreren Schichten Aluminium-Folie umwickelt und zum Meßzellenhals hin weitgehend abgedichtet. Dies verhindert, daß schmelzendes Kondenseis während der Desorption am Zellenhals entlang zur Meßzelle gelangt und dort Temperaturinhomogenitäten und Temperatursteuerprobleme verursacht.

Dann wurde erneut auf  $77 \text{ K}$  eingekühlt, und über das Pipettensystem wurden definierte Gaszugaben in den Meßraum gebracht

(V03, V09 und V10 geschlossen). Dabei wurden der Widerstand und durch kurzzeitiges Einschalten des IM1 (während der Messungen stets mit 0,1mA Emission betrieben) der Druck in der Gasphase gemessen.

Vor Beginn der Desorption wurde bei Vollbelegungen die überstehende Gasphase bis zu einem Gleichgewichtsdruck kleiner als  $5 \cdot 10^{-6}$  Pa bei 77K über P2 abgepumpt. IM1 wurde, um Störungen über die Stromzuführungen von der Leistungseinheit zum Ofen zu verhindern, mittels eines geerdeten Messingnetzes abgeschirmt. Dann wurden die Ventile V03 und V09 zum QMS geöffnet, das während der Zugaben stets über P3 abgepumpt wurde. Am QMS wurde kontinuierlich der zur Masse 2 gehörige Ionenstrom verfolgt. Zur Kontrolle wurden während der Desorption in zeitlichen Abständen am Schreiber Massenspektren bis zur Masse 44 aufgezeichnet. Die Druckmessung während der Desorption erfolgte ebenfalls mit IM1 (0,1mA), welches sich für Absolutmessungen als eichfähiger erwies als das QMS. Die Eichung des QMS geschah praktisch während der Desorption im Maximum der  $H_2$ -Desorptionsrate.

Nach Entfernen des Dewargefäßes wurde die Temperatur des Steuerthermoelementes am Temperatursteuergerät mit der programmierten Sollwertanzeige bei abgeschalteter Leistungseinheit verglichen. Erst wenn der zeitliche Verlauf von Solltemperatur und Isttemperatur vergleichbar war, wurde die Leistungseinheit eingeschaltet (bei einer geforderten Heizrate von  $\beta = 10 Kmin^{-1}$  war dies bei einer Glaswandtemperatur von etwa  $-100^\circ C$  der Fall). Dies war notwendig, um von vornherein große, schwer ausregelbare Abweichungen der Temperatur vom Sollverlauf zu verhindern.

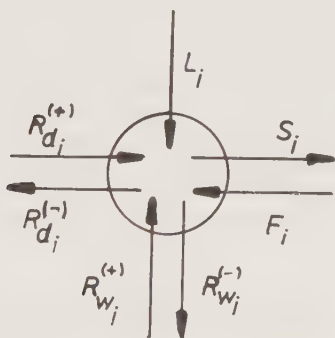
Die Filme wurden nach der Messung mit Salzsäure herausgelöst, ihre Masse photometrisch nach einer im Hause vorhandenen Laborvorschrift bestimmt (Nickel-Dimethylglyoxim).

### 3 Der Zusammenhang zwischen Druck und Desorptionsrate

#### 3.1 Bilanzgleichung für die Desorption

##### 3.1.1 Grundlegende Bemerkungen

In der Literatur sind bereits hinreichend die mathematischen Ansätze beschrieben, die für die Herstellung eines Zusammenhangs zwischen (Partial-) Druck des untersuchten Gases und Desorptionsrate verwendet werden (/7/). Dabei wird die Reaktion des Vakuumsystems auf ein zeitlich veränderliches Gasangebot durch eine einfache Bilanzgleichung erfaßt, die einer extremen Idealisierung der realen Verhältnisse gleichkommt. Dazu sei folgende graphische Darstellung betrachtet:



Der offene Kreis symbolisiert dabei das Vakuumsystem. Die Pfeile bedeuten die verschiedenen Teilchenströme in die Vakuumkammer hinein (+), bzw. aus ihr heraus (-).  $R_{d,i}$  ist die Nettodesorptionsrate (Teilchen/Zeit) der Teilchenspezies "i". Die Nettodesorptionsrate setzt sich additiv zusammen aus der Adsorptionsrate  $R_{d,i}^{-}$  und der eigentlichen Desorptionsrate  $R_{d,i}^{+}$ .  $L_i$  ist die Leckrate des Systems,  $R_{w,i}$  die Summe der Adsorptions- und Desorptionsraten an den verschiedenen Gefäßwänden,  $S_i$  die Pumpgeschwindigkeit der Pumpe (Volumen/

Zeit) und  $F_i$  die Rückdiffusionsrate aus der Pumpe.

Die mathematische Form der Bilanzgleichung lautet dann

$$\frac{V}{kT} \frac{dp_i}{dt} = - \frac{S_i}{kT} p_i + F_i + L_i + R_{w,i} + R_{d,i} \quad (1)$$

Dabei wurde vorausgesetzt, daß innerhalb der Vakuumkammer (Volumen  $V$ ) keine räumlichen Gradienten im Druck und in der Temperatur auftreten.

Sind die Terme  $F_i$ ,  $L_i$  und  $R_{w,i}$  während eines Desorptions-experimentes von der Zeit unabhängig, so kann man wie folgt zusammenfassen

$$F_i + L_i + R_{w,i} = \frac{S_i}{kT} p_{i,\infty} \quad (2)$$

und (1) geht über in

$$\frac{V}{kT} \frac{dp_i}{dt} = - \frac{S_i}{kT} (p_i - p_{i,\infty}) + R_{d,i} \quad (3)$$

$p_{i,\infty}$  ist dabei der beim Abpumpen im Falle  $R_{d,i} = 0$  erreichbare Enddruck.

In Abb.5 ist schematisch skizziert, wie die ideale experimentelle Anordnung auszusehen hat, für die Gleichung (1) anwendbar ist. Unter  $T_s$  ist dabei die Temperatur des Substrates zu verstehen.  $T_0$  ist die Temperatur der Gefäßwände

(Raumtemperatur). Ein Druckgradient zum Einlaß der Pumpe kann in der Bilanzgleichung dann vernachlässigt werden, wenn der wesentliche Strömungswiderstand im gesamten System am Pumpeneinlaß liegt. Da im betrachteten Druckbereich die mittlere freie Weglänge der Gasteilchen sehr viel größer als die Gefäßdimensionen ist, erfolgt eine Equilibrierung der Gasteilchen nur über die Wechselwirkung mit den Wänden. Die notwendigerweise während eines thermischen Desorptions-experimentes durch das Aufheizen des Substrats im System bewirkte Temperaturinhomogenität ist dann vernachlässigbar, wenn  $A_s \ll A_w$ .

Bilanzgleichung (1) kann nicht angewandt werden auf schnelle Desorptionsprozesse, bei denen in erster Linie nur Teilchen zum Nachweis gelangen, die das Nachweissystem (IM oder QMS) direkt erreichen, ohne vorherige Stoßprozesse an den Gefäßwänden durchgeführt zu haben /14/. Die Desorption muß also so langsam erfolgen, daß  $D/v_{th} \ll t_d$  erfüllt ist.  $D$  ist dabei die Linearabmessung der Vakuumkammer,  $v_{th}$  die mittlere thermische Geschwindigkeit der Teilchen, und  $t_d$  die zeitliche Breite des Desorptionssignals.

Selbst unter Einhaltung der bisher genannten Voraussetzungen kann die Anwendung der Gleichung (1) ernsthaft erschwert werden, wenn

- a)  $R_w$  und  $L$  während eines Desorptions-experimentes nicht konstant sind
- b)  $S$  und  $F$  abhängig vom Druck im Rezipienten sind.

Die beiden genannten Effekte können nur schwer voneinander getrennt werden, und die Annahme der Konstanz von  $R_w$ ,  $F$  und  $S$  muß erst experimentell verifiziert werden.

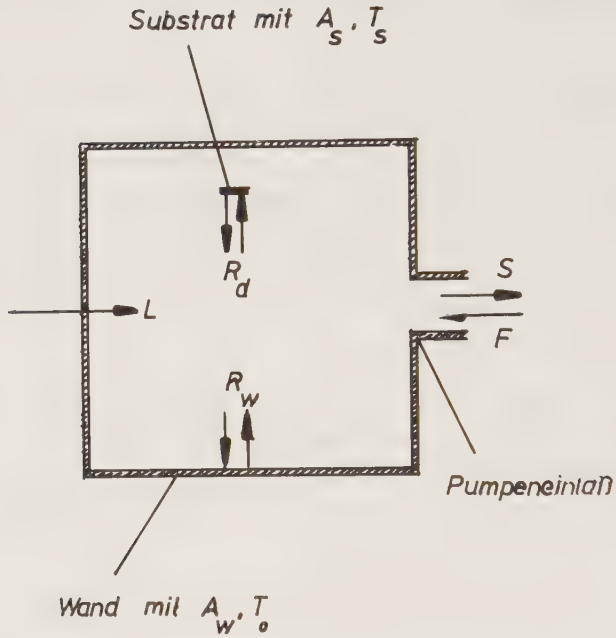


Abb.5: Schemat. Darstellung einer idealisierten Vakuum-  
apparatur für Desorptionsmessungen

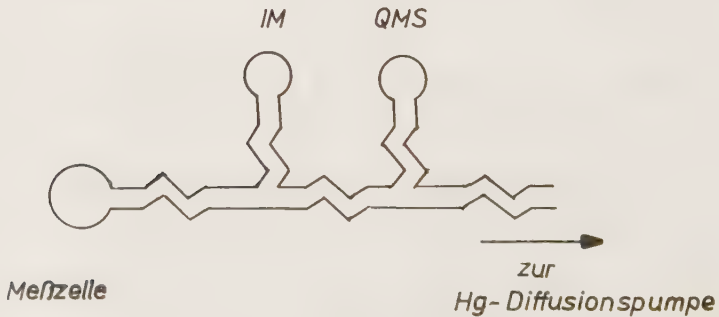


Abb.6: Geometrische Verhältnisse im verwendeten Glas-  
pumpstand.

Bereits 1961 schreibt Ehrlich als Schlußwort in seine bahnbrechende Veröffentlichung /1/: "It is apparent that of the experimental difficulties we have examined, only one presents an obstacle to significant measurements which cannot be readily circumvented - adsorption on the cell walls." Ähnliche Bemerkungen findet man in fast allen Review - Artikeln (siehe z.B. /5/), eine ernsthafte Diskussion darüber hinaus findet jedoch nur in einem geringen Umfang statt. Dabei wird in erster Linie der Wechselwirkung der Drucknachweisgeräte mit dem zu analysierenden Gas Beachtung geschenkt. Die bisher genannten experimentellen Schwierigkeiten kann man unter dem Begriff Wandeffekte zusammenfassen. Im Zusammenhang mit den Eichungen der Pumpgeschwindigkeit wird dieser Problembereich ausführlicher behandelt.

Eine zunächst weitaus ernstere Angelegenheit ist die Tatsache, daß die verwendete apparative Anordnung der Modellsituation, die zu Gleichung (1) führt, nicht entspricht. Spezifische Unterschiede der realen experimentellen Situation zum Modellfall sind:

- a) Innerhalb des Gesamtvolumens, in das desorbiert wird, ist ein Druckgradient zu erwarten.
- b) IM und QMS sind jeweils durch Rohre mit endlichem Leitwert vom direkten Pumpweg getrennt.
- c) Meßzellenvolumen und Leitungsvolumen besitzen die gleiche Größenordnung.
- d) Innerhalb des Pumpweges treten hohe Temperaturgradienten auf (Meßzelle - Kühlfallen).

Die ersten drei Punkte bewirken Komplikationen bereits dann, wenn man selbst unter Bedingungen, unter denen Wandeffekte vernachlässigt werden dürfen, eine Messung der Pump-

geschwindigkeit durchführen will. Punkt d stellt noch die Verschärfung der Problematik dar, wie sie sich während eines Desorptionsexperimentes darbietet: Im Temperaturbereich der Desorption ändert sich beim System Ni/H<sub>2</sub> die Wandtemperatur der Meßzelle von 250K auf 500K. Dabei ist zu bedenken, daß unter UHV-Bedingungen Temperaturgradienten Druckgradienten erzeugen können, deren Größe auch abhängig ist von den geometrischen Verhältnissen innerhalb der Apparatur.

In Abb.6 ist skizzenhaft die verwendete apparative Anordnung angedeutet. Mit dem Symbol " $\approx$ " wird eine Verbindung (Rohre, Ecken, Schliffventile) endlichen Leitwertes zwischen verschiedenen Teilen der Apparatur angedeutet. Eine Bilanzgleichung die diese experimentelle Situation adäquat zu beschreiben in der Lage ist, ist nicht ohne relativ grobe Vereinfachung zu formulieren. Eine Bilanzgleichung der Form (1) oder (3) kann dann und nur dann verwendet werden, wenn gewährleistet ist, daß der zum Teilchentransport erforderliche Druckabfall im skizzierten Volumen vernachlässigbar ist. Der Leitwert im Meß- und Analysenraum muß dann sehr groß gegenüber der Pumpgeschwindigkeit  $S_p$  der Hg-Diffusionspumpe sein.

Eine größenmäßige Abschätzung zeigt, daß dies nicht der Fall ist. Für die Pumpgeschwindigkeit einer Diffusionspumpe gilt folgende Abschätzung (/15/, /16/)

$$S_p = S_{\max} H$$

$S_{\max}$  stellt dabei die "ideale" Pumpgeschwindigkeit einer Öffnung dar, wo Rückdiffusionseffekte keine Rolle spielen. H ist ein Korrekturfaktor, der diese Effekte berücksichtigt. In ungünstigen Fällen gilt  $H \sim 0,3$ . Setzt man die Öffnung am Pumpeneinlaß mit einem Durchmesser  $D = 2\text{cm}$  und  $A = 3,14\text{cm}^2$  an, so erhält man für die Molmasse M bei  $T \approx 300\text{K}$ :

$$s_p^{(M=2)} \gtrsim 47 \text{ ls}^{-1} \quad ; \quad s_p^{(M=44)} \gtrsim 10 \text{ ls}^{-1}$$

Der Leitwert im Meß- und Analysenraum kann nach oben abgeschätzt werden, indem man eine effektive Rohrlänge  $L_{\text{eff}}$  ermittelt und den Leitwert  $C_K$  eines langen Rohres mit Hilfe der Knudsenformel (/15/)

$$C_K = \frac{4}{3} \frac{A^2}{BL\pi} \left( \frac{8kT}{m} \right)^{1/2} \quad (4)$$

berechnet. A ist die Querschnittfläche, B der Umfang und L die Länge des Rohres. m ist die Molekülmasse. Mit  $L_{\text{eff}} \approx 2,3\text{m}$  unter Vernachlässigung des Beitrags der Kugelschliffventile und Hg-Standventile ergibt sich für  $\text{H}_2$

$$C_K \approx 1,6 \text{ ls}^{-1}$$

Eine Abschätzung des Leitwertes der Doppelkühlfallen  $\text{KF}_2$  ergibt (/15/)

$$C_{\text{KF}_2} \approx 5,8 \text{ ls}^{-1}$$

Für die Hintereinanderschaltung von Leitungen mit unterschiedlichem Leitwert gilt

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_1} + \frac{1}{C_2} + \dots$$

somit ergibt sich  $C_{\text{eff}}$  zu

$$C_{\text{eff}} \lesssim 1,3 \text{ ls}^{-1} \ll 47 \text{ ls}^{-1} \lesssim s_p^{(M=2)}$$

Diese Abschätzung zeigt nun, daß eine wichtige Voraussetzung für die Gültigkeit der Gleichungen (1) und (3) nicht gegeben ist.

Während in der einfachen geometrischen Situation der Abb.5 eine Bestimmung der Pumpgeschwindigkeit durch Messung von  $p(t)$  (wenn  $R_d = 0$ ) erfolgen kann, führt dies im Glaspumpstand nicht zum Ziel.

Eine einfache Bilanzgleichung kann unter den gegebenen Verhältnissen nur im zeitlich stationären Fall formuliert werden. Dies soll in den folgenden Abschnitten geschehen.

### 3.1.2 Unendlich schnell gepumptes System

Eine die Auswertung von TD-Spektren wesentlich vereinfachende Annahme ist die Näherung

$$\left| v \frac{dp_i}{dt} \right| \ll S_i (p_i - p_{i,\infty}) \quad (5)$$

Ist diese Annahme während eines thermischen Desorptionsexperimentes erfüllt, so bezeichnet man das Vakuumsystem als "unendlich schnell gepumpt" (/2/). Die Einhaltung der Bedingung (5) bedeutet, daß die im Volumen durch den Druckanstieg während der Desorption sich manifestierenden Teilchenzahlen vernachlässigbar sind gegenüber den zu jedem Zeitpunkt von der Pumpe abgepumpten Teilchenmengen. Unter solchen quasistationären Verhältnissen geht Gleichung (3) über in

$$\frac{S_i}{kT} (p_i - p_{i,\infty}) = \frac{S_i}{kT} \Delta p_i = R_{d,i} \quad (6)$$

Die Druckänderung  $\Delta p_i$  ist also direkt proportional zur Desorptionsrate. Beziehung (6) ist der zentrale Ausgangspunkt für die Auswertung von TD-Spektren in gepumpten Systemen. Der Einfluß von Zeitverzögerungseffekten (Beziehung (5) nicht mehr gültig) wurde theoretisch bereits von Redhead 1962 untersucht (/2/) und in neuerer Zeit von mehreren Autoren (/17/ - /19/) wieder aufgegriffen. Ist Gleichung (6) gültig, so ist die Meßgröße (Partial-) Druck direkt proportional der theoretisch zugänglichen Desorptionsrate. Die auftretenden Proportionalitätsfaktoren sind unter den Voraussetzungen, die zu Gleichung (3) führen, experimentell bestimmbar.

Bedingung (5) stellt eine wichtige Annahme dar, deren Erfüllung erst eine einfache und brauchbare Auswertung von TD-Spektren ermöglicht. Ist (5) nicht erfüllt, so muß die gemessene  $p(t)$ -Kurve erst noch numerisch differenziert werden, wobei sowohl die Pumpgeschwindigkeit  $S$  als auch das Volumen  $V$  bekannt sein müssen, um  $R_d(t)$  zu erhalten (/2/, /20/). Im Gegensatz dazu ist es, wenn Gleichung (6) angewandt werden kann, nicht unbedingt erforderlich,  $S$  quantitativ zu kennen. Für eine teilweise Diskussion der Desorptionsspektren ist die Kenntnis der Proportionalität zwischen  $p$  und  $R_d$  allein schon ausreichend.

Der Begriff unendlich schnell gepumptes System läßt sich auch auf die in unserem Fall vorliegenden komplexeren geometrischen Verhältnisse übertragen. Dabei muß gelten

$$\frac{1}{kT} \left| \int_V \frac{dp_i}{dt} dV \right| \ll R_{d,i}(t)$$

Da das Ionisationsmanometer (IM1) am Hochdruckende des Abpumpweges liegt, macht man zu Abschätzungszwecken einen vernachlässigbaren Fehler, wenn man setzt

$$\frac{1}{kT} \left| \frac{d\Delta p_M}{dt} \right| V \ll R_d(t) \quad (7)$$

und berücksichtigt, daß

$$\int_0^{\infty} R_d(t) dt = N_0$$

$N_0$  ist die Anzahl der zur Zeit  $t = 0$  adsorbierten Teilchen unter der Voraussetzung vollständiger Desorption. Nähert man das Desorptionssignal durch ein Dreieck an, so kann  $R_d(t)$  quantitativ abgeschätzt werden

$$R_d(t) \leq \frac{N_0}{t_d} \quad (8)$$

wo  $t_d$  die zeitliche Breite einer Desorptionslinie ist. Analog gilt für die Steigung

$$\frac{d\Delta p_M}{dt} \leq 2 \frac{\Delta p_{M,max}}{t_d} \quad (9)$$

Setzt man Gleichung (8) und Gleichung (9) in (7) ein, so erhält man

$$\frac{\Delta p_{M,max} V}{k T N_0} \ll \frac{1}{2}$$

Für ein gemessenes Desorptionsspektrum gelten folgende Werte ( $T = 300\text{K}$ , Messung 4/2)

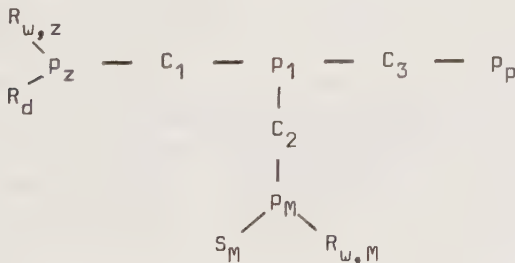
$$\Delta p_{M,\max} = 8,64 \cdot 10^{-4} \text{Pa}; \frac{V}{kT} = 1,2 \cdot 10^{18} \text{m}^3 \text{J}^{-1}; N_0 = 1,4 \cdot 10^{12}$$

$$\frac{\Delta p_{M,\max} V}{kT N_0} = 7,5 \cdot 10^{-3}$$

Diese Abschätzung zeigt, daß, obwohl eine genaue Form der Bilanzgleichung noch nicht abgeleitet wurde, es dennoch möglich ist zu klären, daß bei den in dieser Arbeit gemessenen Desorptionsspektren zeitverzögernde Volumeneffekte nur eine vernachlässigbare Rolle spielen. Es ist also nur erforderlich, eine Bilanzgleichung für den (quasi-) stationären Fall abzuleiten.

### 3.1.3 Formulierung der Bilanzgleichung unter Berücksichtigung der apparativen Gegebenheiten

Nach diesen Vorbetrachtungen ist es nun möglich, eine Bilanzgleichung für den verwendeten Glaspumpstand im isothermen und zeitlich stationären Fall aufzustellen. Dazu geht man aus von der in Abb.6 dargestellten Situation und formalisiert auf folgende Weise (auf eine Auftrennung von IM und QMS wird dabei verzichtet)



Mit  $p_z, p_1, p_M$  und  $p_p$  ist jeweils der Druck (Partialdruck, der Index  $i$  wird in den folgenden Formeln der Übersichtlichkeit halber weggelassen) in der Meßzelle, am Abzweigungspunkt zum Meßgerät, im Meßgerät und am Pumpeneinlaß bezeichnet. Diese verschiedenen Bereiche sind durch Leitungen (Rohre, Ventile usw.) mit Leitwert  $C$  verbunden. In der Meßzelle treten lokalisiert Wandeffekte ( $R_{w,z}$ ) und die eigentlich interessierenden Desorptionsphänomene ( $R_d$ ) auf.  $S_M$  ist die Pumpgeschwindigkeit des Druckmeßgerätes und  $R_{w,M}$  steht für die noch zusätzlich auftretenden Wandeffekte im Meßgerät. Unter diesen Bedingungen gilt

$$C_1 (p_z - p_1) - C_2 (p_1 - p_M) = S_p p_p \quad (a)$$

$$C_3 (p_1 - p_p) = S_p p_p \quad (b) \quad (10)$$

$$\frac{C_1}{kT} (p_z - p_1) - R_{w,z} = R_d \quad (c)$$

$$\frac{C_2}{kT} (p_M - p_1) = R_{w,M} - \frac{S_M}{kT} p_M \quad (d)$$

Vernachlässigt wurden bei der Formulierung dieses Gleichungssystems Leckraten und Rückdiffusionseffekte von der Pumpe. Die lineare Struktur des Gleichungssystems (10) bleibt auch durch Hinzunahme weiterer Verzweigungspunkte und Bereiche, in denen lokalisiert Wandeffekte auftreten können (z.B. Kühlfallen), erhalten. Die lineare Beziehung zwischen Druckdifferenz und Menge des transportierten Gases wird jedoch dann zerstört, wenn über die Leitungen kontinuierlich verteilt Adsorptions- und Desorptionsprozesse stattfinden. Dies ist selbst dann der Fall, wenn die entsprechenden Raten solcher nichtlokalisierter Wandeffekte zeitlich konstant

sind ("distributed gas load", /15/). Dann ist Gleichungssystem (10) nicht mehr anwendbar. Allerdings sind Adsorptionseffekte von molekularem Wasserstoff an Glas bei Raumtemperatur vernachlässigbar, so daß eine Störung der Linearität in den stationären Bilanzgleichungen nicht erwartet werden kann. Probleme treten allerdings dann auf, wenn  $R_{w,z}$  und  $R_{w,M}$  in komplizierter Weise vom Druck abhängen oder - was experimentell schwer zu fassen ist, aber dennoch in der Realität auftritt - abhängig sind von der "Geschichte" des Vakuumsystems. Vernachlässigt man diese Phänomene, dann ergibt eine Auflösung des Gleichungssystems (10)

$$R_d = \frac{S_{eff}}{kT} p_M + R_{w,eff} \quad (11)$$

wobei

$$S_{eff} = (S_M(1 + \frac{S_p C_3}{S_p + C_3} \frac{1}{C_2}) + \frac{S_p C_3}{S_p + C_3})$$

$$R_{w,eff} = -((1 + \frac{S_p C_3}{S_p + C_3} \frac{1}{C_2}) R_{w,M} + R_{w,z})$$

In Analogie zu Gleichung (3) kann man dann schreiben

$$R_d = \frac{S_{eff}}{kT} \Delta p_M \quad (12)$$

Gleichung (12) stellt also die Übertragung von Gleichung (3) auf den verwendeten Glaspumpstand dar. Die experimentelle Verifikation wird in Abschnitt 3.2 diskutiert.

### 3.1.4 Der Einfluß von Temperaturinhomogenitäten auf die stationäre Bilanzgleichung

Bei der Formulierung von Gleichungssystem (10) wurden isotherme Verhältnisse angenommen. Dies ist jedoch während der Aufnahme eines TD-Spektrums nicht der Fall. So variiert die Temperatur der Meßzelle im für die Desorption von  $H_2$  von Ni relevanten Bereich von etwa 250K bis 520K. Auch zu den Meßgeräten hin entsteht durch die glühenden Kathoden ein zeitlich konstantes Temperaturgefälle. An Gleichung (12) ändert jedoch das Auftreten von Temperaturgradienten dieser Art nichts. Das Auftreten eines konstanten Temperaturgefälles zu den Meßgeräten hin bewirkt lediglich eine etwas kompliziertere Gestalt des Proportionalitätsfaktors  $S_{eff}$ . Beziehung (12) wird auch durch das Auftreten eines Temperaturgradienten von der Meßzelle zu den sich auf Raumtemperatur befindlichen Teilen der Apparatur nicht geändert. Dies ist deswegen der Fall, weil allein der Druck  $p_1$  (und somit  $p_m$ ) bestimmt, wieviele Teilchen von der Pumpe im stationären Fall abtransportiert werden können.

Eine Überlegung, welche die Wirkung eines Temperaturgradienten zur Meßzelle hin miteinbezieht, wird jedoch dann erforderlich, wenn der Druck in der Meßzelle bekannt sein muß. Dies ist dann der Fall, wenn Readsorptionsprozesse während der Desorption eine nicht vernachlässigbare Rolle spielen. Da die Readsorptionsrate proportional zum Druck in der Meßzelle ist, muß ein Zusammenhang zwischen  $p_m$  und  $p_z$  unter Berücksichtigung des auftretenden Temperaturgefälles formuliert werden.

Es liegt nahe, Gleichung (10c) derart zu modifizieren, daß für den Fall, daß zwischen der Meßzelle und dem sich auf Raumtemperatur befindlichen Abzweigungspunkt zum Druckmeßgerät kein Nettoteilchentransport stattfindet, der thermo-

molekulare Druckeffekt ("thermal transpiration") richtig wiedergegeben wird.

$$C_1 (p_z - p_1) \longrightarrow C_1' \left( \frac{p_z}{\sqrt{T_z}} - \frac{p_1}{\sqrt{T_0}} \right) \quad (13)$$

Falls kein Teilchentransport stattfindet, gilt dann

$$p_z = p_1 \longrightarrow \frac{p_z}{p_1} = \left( \frac{T_z}{T_0} \right)^{1/2} \quad (14)$$

Gleichung (14) ist jedoch nur dann richtig, wenn die Streuvorgänge an den Gefäßwänden unabhängig von der Temperatur sind (/21/,/22/). Edmonds und Hobson (/22/) führen einen Koeffizienten  $a$  ein, der die in der Realität eintretende Abweichung von der idealen Beziehung (14) berücksichtigt. Dieser Faktor  $a$  ist abhängig von der Gefäßgeometrie

$$1 \leq a \leq 1,2 \quad \text{für Glas}$$

Öffnung      lange Röhre

Entsprechend müssen dann die Gleichungen (13) und (14) geändert werden

$$C_1' \left( \frac{p_z}{\sqrt{T_z}} - a \frac{p_1}{\sqrt{T_0}} \right) \quad (13)'$$

$$\frac{p_z}{p_1} = a \left( \frac{T_z}{T_0} \right)^{1/2} \quad (14)'$$

Dieser Faktor  $a$ , den Edmonds und Hobson experimentell bei einem Temperaturgefälle von 294K auf 77K bestimmt haben, ist

jedoch mit Sicherheit noch temperaturabhängig, da im Grenzfall  $T_z = T_1$  ebenfalls  $p_z = p_1$  erfüllt sein muß.

Setzt man Gleichung (13)' in Gleichungssystem (10) ein und löst nach  $p_z$  auf, so erhält man

$$p_z = a \left( \frac{T_z}{T_0} \right)^{1/2} \left( A p_M + R_{w,M} \frac{k T_0}{C} \right) \quad (15)$$

$$A = \left( 1 + \frac{S_M}{C_2} + \frac{1}{a} \frac{S_{eff}}{C_1} \right)$$

$$\frac{1}{C^*} = \frac{1}{C_1^*} \left( 1 + \frac{S_p C_3}{S_p + C_3} \frac{1}{C_2} \right) + \frac{a}{C_2}$$

$$C_1^* = \frac{C_1'}{T_0}$$

Setzt man für  $a$  und  $A$  in erster Näherung den Wert 1 ein und vernachlässigt die Wandeffekte im Meßgerät, so gilt einfach die Beziehung (14). Die Verwendung von Gleichung (14) anstelle von Gleichung (13) beinhaltet die Näherung, daß der durch die Strömung zusätzlich erzeugte Druckgradient vernachlässigbar ist. In Abwesenheit von Temperaturgradienten und bei idealem Verhalten der Druckmeßgeräte ist also der gemessene Druck mit dem in der Meßzelle herrschenden Druck identisch. Der wesentliche Druckabfall würde dann zwischen Meßgerät und Pumpeneinlaß erfolgen. Diese Annahme ist erlaubt, wenn zur Druckmessung IM1 herangezogen wird, denn dann gilt  $C_1, C_2 \gg C_3$ . (Das Rohrlängenverhältnis zwischen der Strecke Pumpe und IM1 und der Strecke Meßzelle und IM1 beträgt etwa 10:1).

### 3.2 Bestimmung der Pumpgeschwindigkeit

#### 3.2.1 Dynamische Methode

##### Beschreibung der dynamischen Methode

Liegt die übersichtliche Situation aus Abb.5 vor, so kann im Falle  $R_d = 0$  S auf einfache Weise gemessen werden. Bei geschlossenem Pumpeneinlaß herrscht im Volumen V ein konstanter Druck  $p_0$ . Nach Öffnen des Ventils zur Pumpe muß (Konstanz von S vorausgesetzt) der Druck mit der Zeitkonstanten S/V exponentiell auf einen stationären Endwert  $p_\infty$  abklingen (Gl.3)

$$p - p_\infty = (p_0 - p_\infty) \exp(-t/\tau) \quad (16)$$

$$\tau = V/S$$

Ist Gleichung (16) erfüllt, so ist dies ein Beweis für die Konstanz sowohl von S als auch von  $p_\infty$ .

Selbst unter solch idealen Bedingungen (Konstanz von S und  $p_\infty$ ) ist gegen die Anwendung dieser Methode auf den UHV-Glaspumpstand ein ernster Einwand festzuhalten. Wie bereits in Abschnitt 3.1.1 diskutiert, besteht der volumemäßig größte Teil des Meß- und Analysenraumes aus Leitungen. Die Formulierung einer zeitabhängigen Bilanzgleichung für das Abpumpen ist unter den gegebenen geometrischen Verhältnissen nicht mehr ohne sehr starke Vereinfachungen möglich.

Treten also Abweichungen des  $p(t)$ -Verlaufes von der einfachen Form (16) auf, so kann dies zwei Ursachen haben:

- a) Die Volumanteile beim Abpumpen sind durch die Verwendung eines über das gesamte Volumen konstanten Druckes nicht richtig erfaßt
- b)  $p_{\infty}$  oder  $S$  sind während des Abpumpens nicht zeitlich konstant, obwohl die prinzipielle Gestalt von Gleichung (3) auch auf den Glaspumpstand anwendbar ist

Von den Hg-Diffusionspumpen ist eine Abhängigkeit der Pumpgeschwindigkeit von der Zeit (vom Druck) nicht zu erwarten (/16/). Komplikationen könnten allerdings dann auftreten, wenn der Vorvakuumdruck eine hohe Rückdiffusionsrate erzwingt und sich während des Experimentes ändern kann. Durch die Wirkung von  $P_1$  jedoch wird dieser stets im Bereich von  $10^{-6}$  Pa gehalten, so daß die Konstanz von  $S$  gewährleistet ist.

Es wurden zwei unterschiedliche Meßmethoden angewandt, wobei wie bei den späteren Messungen  $H_2$  verwendet wurde.

- a) Zur Zeit  $t = 0$  herrscht in der Vakuumkammer der statische Druck  $p_0$ . Dabei ist  $V_{02}, V_{05}, V_{07}$  und  $V_{11}$  geschlossen. Ventil  $V_{11}$  wird geöffnet und  $p_{IM}(t)$  bzw.  $A_2(t)$  ( $H_2^+$  - Ionenstrom im QMS) aufgezeichnet.
- b) Über das Pd-Röhrchen wird  $H_2$  in die Apparatur eingeschleust und über die Kühlfallen  $KF_1$  bei geschlossenem  $V_{10}$  durch  $P_3$  abgepumpt. Dabei stellt sich ein stationärer Druck an den beiden Druckmeßgeräten ein. Schließen von  $V_{02}$  bewirkt eine Unterbrechung des  $H_2$ -Stroms. Das Abpumpen erfolgt dann aus dem gleichen Volumen wie in a).

Der Unterschied zwischen den beiden Methoden liegt darin, daß im Fall b) der zum Teilchentransport erforderliche Druckgradient bereits zur Zeit  $t = 0$  vorhanden ist. In den Resultaten war ein Unterschied zwischen den beiden Fällen nicht feststellbar. Die dargestellten Kurven beziehen sich auf den Fall b).

## Experimentelle Ergebnisse der dynamischen Eichungen

### a) Das Zeitverhalten

In den Abb. 7 und 8 ist der zeitliche Verlauf des Druckes (Gesamtdruck am IM und Wasserstoffpartialdruck am QMS) beim Abpumpen über P3 nach unterschiedlicher Vorbehandlung der UHV-Apparatur dargestellt. In Abb. 7 sind zwei Abpumpversuche wiedergegeben, die auf die in b) beschriebene Weise durchgeführt wurden. Der stationäre Anfangsdruck betrug für die Kurven 1  $3 \cdot 10^{-3}$  Pa und für die Kurve 2  $2,5 \cdot 10^{-3}$  Pa. Dabei zeigt sich, daß deutliche Abweichungen von dem durch Gleichung (3) beschriebenen Verhalten auftreten. Als Beispiel ist eine theoretische Kurve dargestellt, die zu  $p_{\infty}/p_0 = 3 \cdot 10^{-3}$  gehört und die gleiche Anfangssteigung wie die Kurve 1 besitzt (Gleichung (16) mit  $\tau = 2,9 \text{ s}^{-1}$ ).

Kurve 1 wurde gewonnen, nachdem bei einem Basisdruck von  $p < 4 \cdot 10^{-8}$  Pa über das Pd-Röhrchen  $H_2$  eingeschleust worden war und bei  $p = 3 \cdot 10^{-3}$  Pa stationäre Verhältnisse erreicht wurden (1. Messung). Während des Abpumpversuches wurde bei geschlossenem Ventil V02 der in die Apparatur einströmende Wasserstoff über V10 und P2 abgepumpt. Nach ca. 5 min wurde dann V02 wieder geöffnet und V10 geschlossen. Nachdem sich wieder ein stationärer Druck ausgebildet hatte, wurde erneut eine Abpumpkurve aufgenommen. Die Kurven 2 in Abb. 7 entsprechen dem 5. Versuch. Die beiden dargestellten Experimente unterscheiden sich also nur durch die unterschiedliche Vorgeschichte (Experimentierdauer).

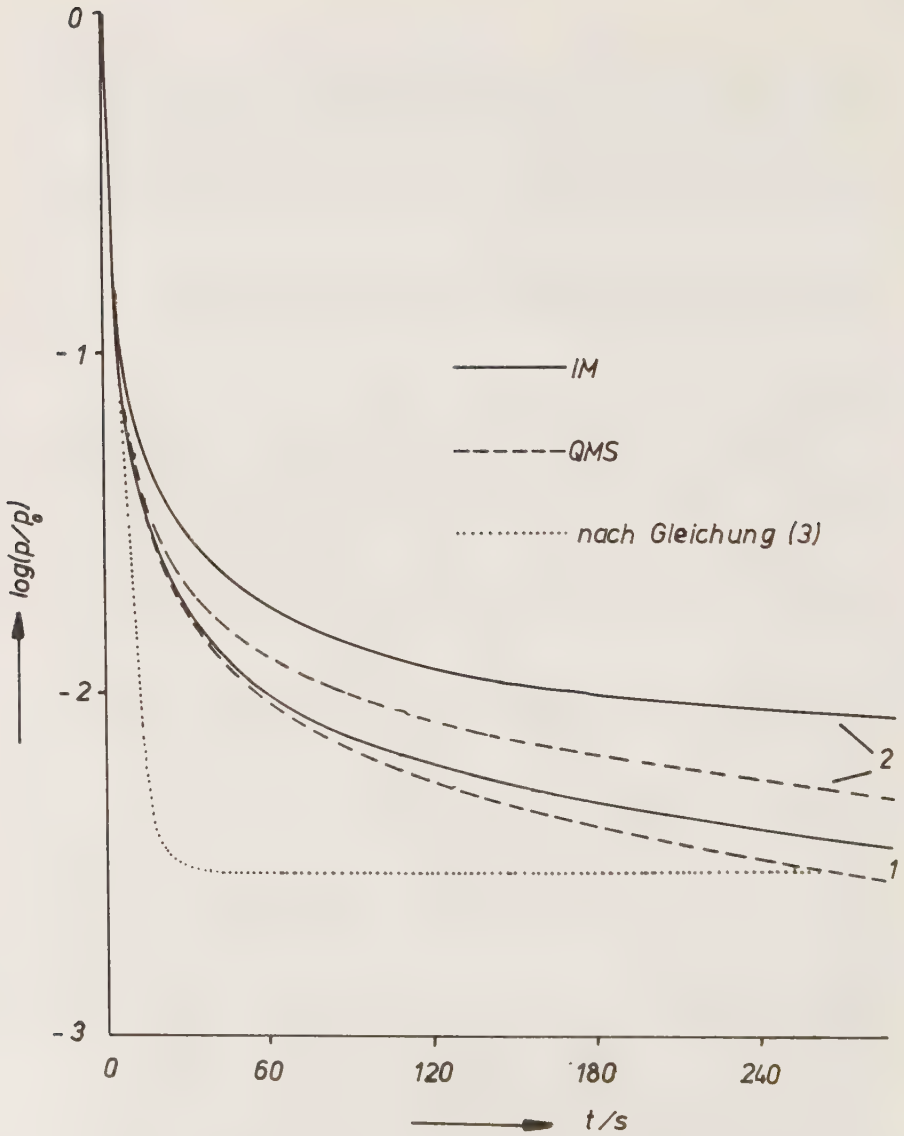
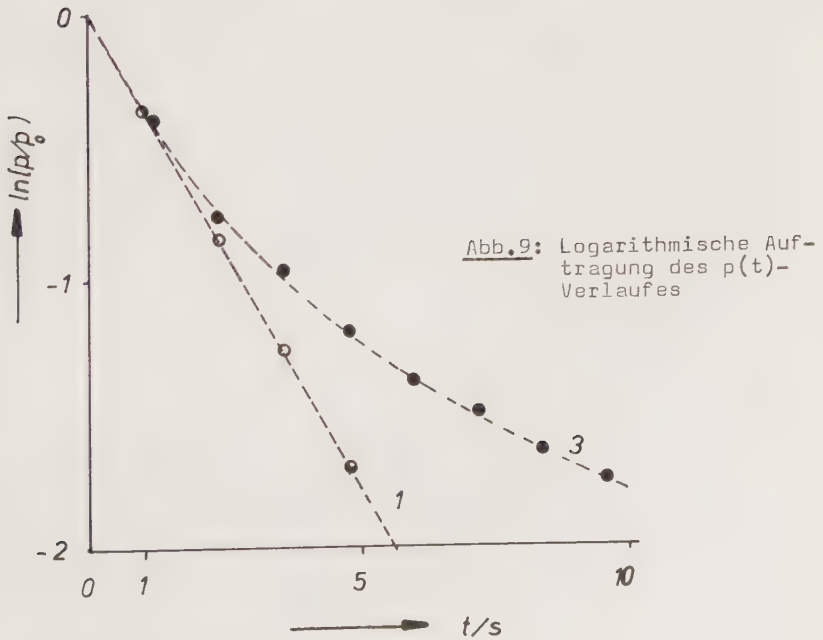
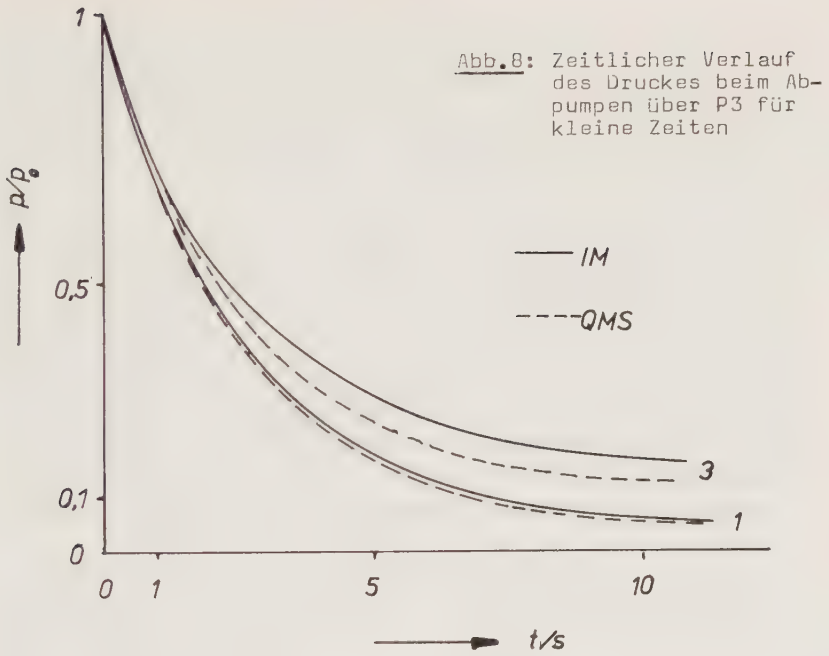


Abb.7: Zeitlicher Verlauf des Druckes beim Abpumpen über P3



In Abb.8 sind die Kurven 1 für kleine Zeiten dargestellt. Die Kurven 3 in Abb.8 wurden aufgenommen, nachdem im Meßzellenbereich für eine Zeit von 10min ein mittlerer Druck von  $1 \cdot 10^{-1} \text{ Pa}$  geherrscht hatte ( $\sim 4,6 \cdot 10^5 \text{ L}$ , IM1 ausgeschaltet und Meßzelle mit Ni-Wendel).

Aus der logarithmischen Auftragung in Abb.9 ist ersichtlich, daß für die ausgezogene Kurve 3 im Gegensatz zu Kurve 1 kein einfaches Exponentialgesetz gilt. Auch im Anfangsbereich treten deutliche Zeitverzögerungseffekte auf. Diese Aussage gilt sowohl für den Partialdruck im QMS als auch für den mit IM1 gemessenen Gesamtdruck (in Abb.9 ist der IM1-Druck dargestellt). Das dynamische Verhalten des Pumpstandes läßt sich also bei Verwendung einer einzigen Systemzeit  $\tau$  und eines stationären  $p_{\infty}$  nicht beschreiben.

Es zeigt sich aus vielen Messungen, daß die Abweichungen des Kurvenverlaufes von einer einfachen Exponentialfunktion umso signifikanter werden, je größer das Produkt aus Einwirkungszeit und Größe des Druckes ist, dem das System vor dem Abpumpen ausgesetzt war. Dies ist ein Hinweis dafür, daß die Abweichungen von der Gleichung (3) in erster Linie auf Wandeffekte zurückzuführen sind, die durch ein zeitlich konstantes  $p_{\infty}$  nicht erfaßt werden. Nur im Bereich kleiner Zeiten ( $t \lesssim 10 \text{ s}$ ) und bei Vermeidung hoher Drucke vor der Abpumpmessung läßt sich das dynamische Verhalten durch eine Exponentialfunktion beschreiben und eine Systemzeit  $\tau$  definieren. Letztere kann man aus der Anfangssteigung der Abpumpkurven ermitteln.

#### b) Die Anfangssteigung

Trägt man die Anfangssteigung der Abpumpkurven gegen den Druck ( $p_{\text{IM}}$  am IM1 oder  $A_2$  am QMS) auf, so ergeben sich die in Abb.10 dargestellten Meßpunkte. In beide Diagramme ist jeweils ein typischer Fehlerbalken eingetragen, der sich

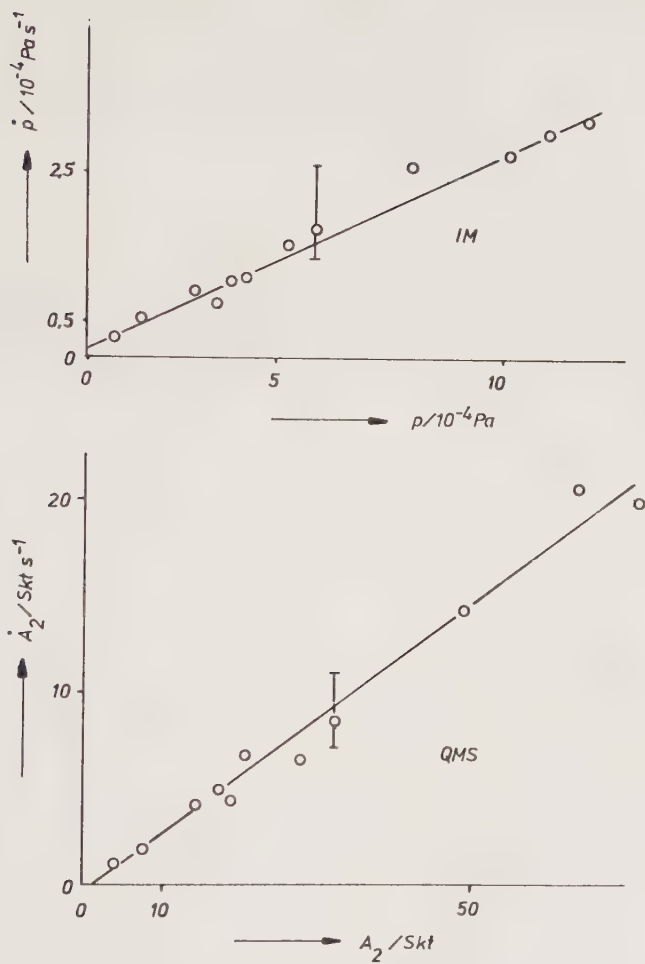


Abb.10: Anfangssteigung der Abpumpkurven als Funktion des Druckes

nur aus dem Auswertefehler (Messung der Steigung) heraus ergibt. Dennoch ist der Abb.10 zu entnehmen, daß angenähert eine lineare Beziehung zwischen der charakteristischen Zeitkonstanten und dem Druck existiert. Es ergeben sich folgende Werte:

$$\tau_{IM} = 3,82s \pm 0,15s$$

$$\tau_{QMS} = 3,32s \pm 0,16s$$

Vergleicht man diese Zeiten mit den bei den Desorptionspektren auftretenden Werten  $(1/p)(dp/dt)$ , so erhält man für das Spektrum Ni 4/3 an der steilsten Stelle des Druckanstieges

$$\tau_d = 80s$$

und

$$\tau_{IM(QMS)} \ll \tau_d$$

Dies stellt eine weitere Begründung dafür dar, daß die Annahme des unendlich schnell gepumpten Systems gerechtfertigt ist.

Eine Auftrennung in einen Anfangsbereich, in dem einfaches Abpumpen vorliegen soll und einem Übergangsbereich, in dem sich bereits störende Effekte von Seiten der Wände bemerkbar machen, ist jedoch recht willkürlich, und ihre Richtigkeit mit einem Experiment dieser Art nicht zu beweisen. Es kann nicht ausgeschlossen werden, daß auch die Anfangssteigung bereits von Wandeffekten überlagert ist.

Es stellt sich auch die Frage, inwieweit ein von der Geometrie her komplexes System in seinem dynamischen Verhalten

Überhaupt (also auch in Abwesenheit von störenden Wandeffekten) durch eine einzige Relaxationszeit beschreibbar ist. Diese Frage soll zunächst erörtert werden.

c) Überlegungen zum dynamischen Verhalten eines an den Glaspumpstand angepaßten Modellsystems

Die Dynamik des UHV-Systems, d.h. sein Zeitverhalten im noch nicht stationären Zustand, wird durch Gleichungssystem (10) nicht erfaßt. Im Meß- und Analysenraum existiert bis zum Pumpeneinlaß ein Druckgradient, der für den Teilchentransport beim Abpumpen im dynamischen Falle zur Pumpe hin betragsmäßig zunehmen muß, weil die transportierte Teilchenmenge vom Hochdruckende bis zum Pumpeneinlaß stets größer wird. Mit Hilfe des in Abb.11 dargestellten Modellsystems ist es möglich den genannten Effekt theoretisch zu behandeln und quantitativ zu erfassen.

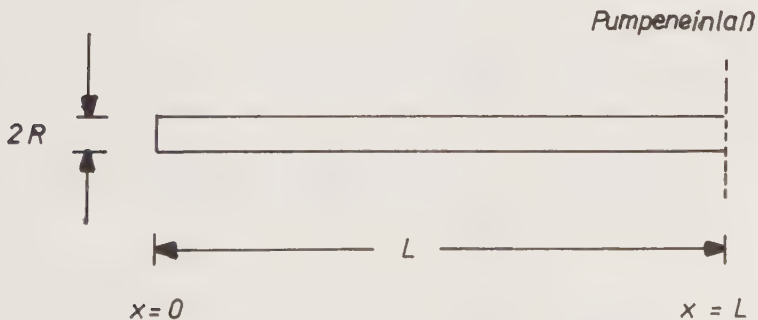


Abb.11: An den Glaspumpstand angepaßtes Modellsystem

Die Bilanzgleichung für diesen idealisierten Fall lautet in Anlehnung an /15/

$$\frac{\partial p}{\partial t} = \frac{CL}{\pi R^2} \frac{\partial^2 p}{\partial x^2} \quad (17)$$

mit den Randbedingungen

$$CL \left. \frac{\partial p}{\partial x} \right|_{x=L} = -Sp(x=L) \quad (18)$$

$$CL \left. \frac{\partial p}{\partial x} \right|_{x=0} = 0$$

Dabei ist C der Leitwert des in Abb.11 dargestellten Rohres, R dessen Radius und S die Pumpgeschwindigkeit am Ende des Rohres.

Die allgemeine Lösung der Gleichung (17) (welche analog einem Wärmeleitungsproblem ist) ist gegeben durch

$$p = \sum_n c_n p_n \exp(-\omega_n t) \quad (19)$$

(siehe z.B. /23/). Die Relaxationsfrequenzen  $\omega_n$  sind die Eigenwerte der Gleichung (17) mit den Randbedingungen (18). Sie sind gegeben durch die Beziehung

$$\tan(\alpha_n L) = \frac{hL}{\alpha_n L} \quad (20)$$

$$h = \frac{S}{CL} \quad \text{und} \quad \omega_n = \frac{CL}{\pi R^2} \alpha_n^2$$

Wesentlich an dieser Betrachtung ist, daß das zeitliche Verhalten des in Abb.11 dargestellten Systems nicht mehr mit einer einzigen Zeitkonstanten beschrieben werden kann. Die Geschwindigkeit des Abpumpvorganges wird jedoch in der Hauptsache durch den Summanden in Gleichung (19) mit dem kleinsten  $\omega_n$  gegeben. Im Falle  $hL \gg 1$  ( $S \gg C$ ) gilt näherungsweise

$$\omega_1 \approx \frac{C}{\pi LR^2} \frac{\pi^2}{4} = \frac{C}{V} \frac{\pi^2}{4} \approx 2,5 \frac{C}{V}$$

Im Fall  $hL \ll 1$  ( $S \ll C$ ) gilt

$$\omega_1 \approx \frac{S}{\pi LR^2} = \frac{S}{V}$$

Der letzte Grenzfall entspricht der Situation, die zur Gleichung (3) führt. Der Druckabfall herrscht praktisch nur am Pumpeneinlaß.

Eine grobe Abschätzung mit  $C_{\text{eff}} = 1,31s^{-1}$  und  $V = 5l$  ergibt

$$\omega_1 \approx 0,65s^{-1} \quad \text{bzw.} \quad \tau_1 \approx 1,54s$$

Dieser Wert besitzt die gleiche Größenordnung wie der aus der Anfangssteigung in Abb.10 ermittelte. Die Anfangssteigung ist also ein Maß für die größte charakteristische Ausgleichszeit  $\tau_1$ , soweit es geometrische Effekte betrifft. Die für größere Zeiten festgestellten Abweichungen vom einfachen exponentiellen Verlauf (verbunden mit dem Auftreten größerer

Relaxationszeiten) finden somit ihre Ursache in Ad- und Desorptionsphänomenen an den Wänden oder in der Wechselwirkung mit dem Druckmeßgeräten.

Mit der beschriebenen dynamischen Methode zur Messung der systemcharakteristischen Pumpzeit läßt sich zwar die Näherung für das unendlich schnell gepumpte System begründen, eine befriedigende quantitative Beziehung zwischen der Desorptionsrate und dem Druck kann jedoch auf diese Weise nicht hergestellt werden.

### 3.2.2 Stationäre Methode

#### Beschreibung der stationären Methode

Es ist zweckmäßig, eine Eichmethode zu verwenden, die von der experimentellen Situation her gesehen eine Anpassung an das reale Desorptionsexperiment erlaubt. Ziel dabei ist es, den zwischen Druck im Meßgerät und Desorptionsrate theoretisch begründeten Zusammenhang (12) experimentell zu verifizieren und den auftretenden Proportionalitätsfaktor  $S_{\text{eff}}/kT$  zu quantifizieren. Dazu wurde die in Abb.12 schematisch dargestellte experimentelle Anordnung gewählt (siehe auch Abb.2).

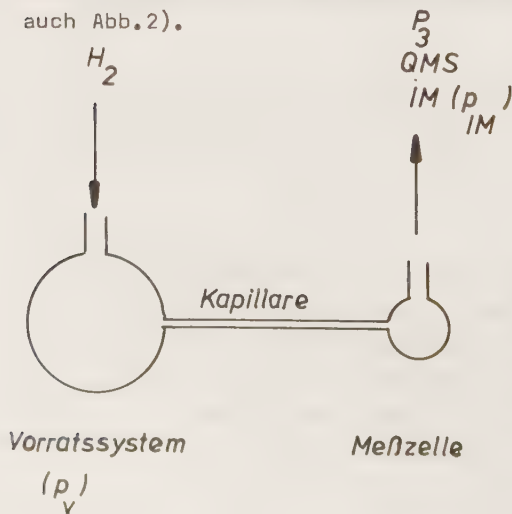


Abb.12: Schematische Darstellung der experimentellen Anordnung bei der stationären Eichmethode

An das Vorratssystem, bestehend aus dem Dosiersystem V5-V8 und den Vorratskolben K1, K2 wurde zwischen den Hg-Standventilen V3 und V5 eine Kapillare angebracht, die eine direkte Verbindung zur Meßzelle aufweist. Bei geschlossenen Ventilen V7, V10 und V02 wird das Vorratssystem über die Pumpe P3 abgepumpt. Anstelle von  $R_d$  in Gleichung (11) tritt jetzt die durch die Kapillare strömende Teilchenrate  $R_K$

$$R_K = \frac{S_{eff}}{kT} p_M + R_{u,eff} \quad (21)$$

Die experimentellen Bedingungen sind so gewählt, daß während des Experiments die zeitliche Änderung von  $R_K$  aufgrund der durch das Abpumpen über die Kapillare bewirkten Drucker-niedrigung im Vorratssystem sehr langsam erfolgt ( $C_K \ll C_{eff}$ ). Der Druckabfall in der Kapillare beträgt 4 - 5 Zehnerpotenzen und somit gilt

$$R_K \approx \frac{C_K}{kT} p_V \quad (22)$$

Sind der Druck im Vorratsteil ( $p_V$ ) und der Leitwert der Kapillare ( $C_K$ ) bekannt, so kann  $S_{eff}$  mit Hilfe von Gl.(21) bestimmt werden.

In der oben beschriebenen Anordnung werden die Kühlfallen F1 umgangen. Zwischen Kapillare und Vorratssystem muß demzufolge noch eine Kühlfalle eingebaut werden, da sonst im Meßzellenteil stets der durch die Kapillare reduzierte Hg-Dampfdruck herrschen würde.

Über den gesamten für die Desorption relevanten Druckbereich wurde nun der Zusammenhang  $p_L$  (Druck am McLeod-

Manometer) gegen  $p_M$  ( $A_2$  am QMS oder  $p_{IM}$  am IM1) gemessen. Dabei wurde in das Vorratssystem über V3 Wasserstoff eingeschleust. Wird V3 geschlossen, so erhöht sich wegen des weiteren Zustroms von  $H_2$  im Bereich V8 - Pd-Röhrchen der Druck, während er im Vorratssystem konstant bleibt. Durch schnelles Öffnen und Schließen von V3 kann der Druck  $p_V$  sprungartig erhöht werden ( $\Delta p_M > 0$ ). Durch schnelles Öffnen und Schließen von VK2 kann  $p_V$  sprungartig erniedrigt werden ( $\Delta p_M < 0$ ). Auf diese Weise wurde der  $p_L/p_M$  - Zusammenhang bei sukzessivem Druckanstieg und Druckabfall im Vorratsvolumen gemessen (siehe auch Abb.13).

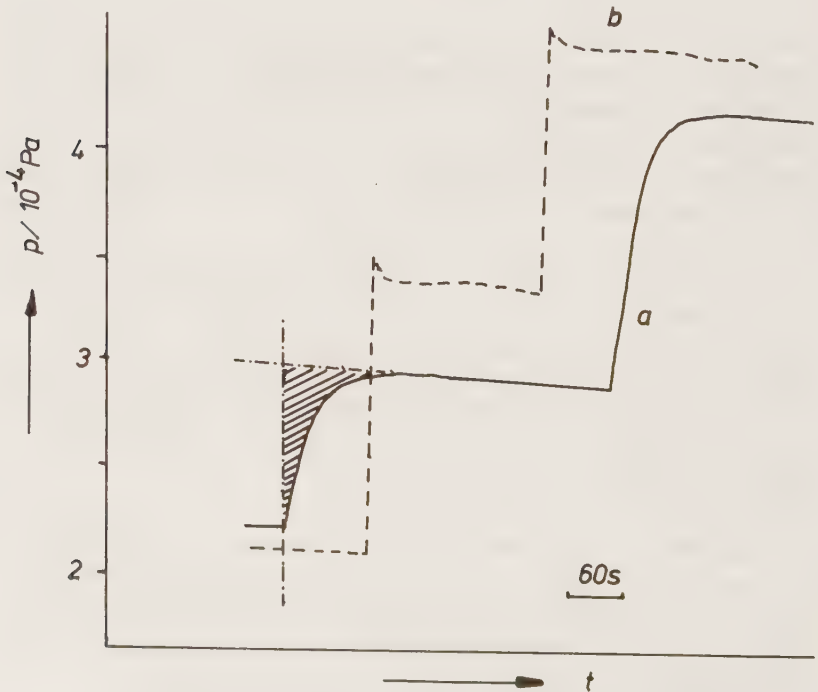


Abb.13:  $p(t)$ -Verlauf am IM1 bei den Eichungen mit der Kapillare (Druckerhöhung im Vorratssystem) (siehe Diskussion in Abschnitt 3.2.3)

## Darstellung der Ergebnisse

In Abb.14 sind Meßpunkte dargestellt, die an verschiedenen Tagen mit zwischenzeitlichem Ausheizen des Pumpstandes gewonnen wurden. In der Meßzelle befanden sich eine Ni-Wendel und die beiden für die Widerstandsmessung erforderlichen Pt-Folien. Aufgetragen ist der mit dem IM1 gemessene Druck  $p_{IM}$  als Funktion des stationären Drucks im Hochdruckteil  $p_L$  gemessen mit einem McLeod-Manometer. Neben der erwarteten Linearität zeigt sich auch eine recht gute Reproduzierbarkeit der Meßwerte trotz der am IM in der Zwischenzeit vorgenommenen Ausheiz- und Entgasungsprozeduren. Es zeigt sich jedoch ein kleiner Unterschied zwischen den Messungen bei denen der Druck erhöht wurde ( $\Delta p_{IM} > 0$ ), und den Messungen, bei denen der Druck erniedrigt wurde ( $\Delta p_{IM} < 0$ ). Dies hat seine Ursache wahrscheinlich in einer noch nicht erfolgten Einstellung des stationären Endwertes. Als Mittelwert ergibt sich folgend Beziehung

$$p_{IM} = 6,02 \cdot 10^{-4} p_L + 2,46 \cdot 10^{-5} \text{ Pa} \quad (23)$$

Der Fehler in der Steigung beträgt etwa 1%. Mit Beziehung (23) wird die Struktur von Gleichung (11) bestätigt. Eine quantitative Bestimmung von  $S_{eff}$  erfordert jedoch die Kenntnis des Leitwertes der Kapillare. Dieser kann entweder ermittelt werden aus der Knudsenformel (4) oder kann experimentell bestimmt werden über das Abpumpen des Vorrats- teiles über die Kapillare.

### a) Knudsen - Leitwert

Der mittlere Durchmesser der Kapillare wurde bestimmt zu

$$D = 8,78 \cdot 10^{-2} \text{ cm}$$

Die Länge beträgt



Abb. 14: Druck am IM in Abhängigkeit vom Druck am ML im Hochdruckteil



$$C_K^{\text{exp}} = 7,06 \cdot 10^{-4} \text{ls}^{-1} \pm 7\% \quad (\text{Messung von } p_{\text{IM}}(t))$$

### c) Bestimmung von $S_{\text{eff}}$

$S_{\text{eff}}$  kann nun unter Verwendung von Gleichung (22) und Gleichung (23) ermittelt werden.

$$R_K = \frac{\bar{C}_K}{kT} p_L = \frac{\bar{C}_K}{kT} F (p_{\text{IM}} - p_{\text{IM},\infty}) = \frac{S_{\text{eff}}}{kT} \Delta p_{\text{IM}} \quad (25)$$

mit  $F = 1,66 \cdot 10^3$  und  $\bar{C}_K = 7,47 \cdot 10^{-4} \text{ls}^{-1}$  ergibt sich  $S_{\text{eff}}$  zu ( $T = 300\text{K}$ )

$$S_{\text{eff}} = 1,24 \text{ls}^{-1}$$

Der in Abschnitt 3.1.1 abgeschätzte Wert für den Leitwert des Meß- und Analysenraumes  $C_{\text{eff}} \approx 1,3 \text{ls}^{-1}$  stimmt mit dem experimentell ermittelten Wert für  $S_{\text{eff}}$  recht gut überein. Diese Übereinstimmung ist dann zu erwarten, wenn die Pumpgeschwindigkeit durch den Leitwert vom IM1 zum Pumpeneinlaß begrenzt wird. Nach Gleichung (11) gilt für  $S_M = 0$

$$S_{\text{eff}} \approx \frac{S_P C_3}{S_P + C_3} \quad S_P \gg C_3 \quad C_3 = C_{\text{eff}}$$

Setzt man  $S_{\text{eff}}$  in Gleichung (25) ein, so erhält man

$$R_K = 3,00 \cdot 10^{17} p_{\text{IM}} \text{ Teilchen s}^{-1} \text{Pa}^{-1} \quad (26)$$

Die letzte Beziehung erlaubt später bei den Desorptionsspektren den Vergleich zwischen der zugegebenen Teilchenmenge und der desorbierten Teilchenzahl.

Mit Hilfe der stationären Eichungen ist es also möglich gewesen, den Ansatz der Form (10) nicht nur experimentell zu rechtfertigen, sondern darüber hinaus auch noch zu quantifizieren.

### 3.2.3 Das Zeitverhalten bei den Messungen zur stationären Eichung der Pumpgeschwindigkeit

#### Beschreibung und quantitative Diskussion

Bei der Durchführung der Eichmessungen wurde der Druck im Vorratssystem um typisch 0,1 - 0,2 Pa erniedrigt oder erhöht. In Abb. 13 (Kurve a) ist exemplarisch das zeitliche Verhalten von  $p_{IM}$  bei solchen momentanen Druckänderungen im Vorratssystem dargestellt.

Man erkennt, daß die Einstellung des neuen stationären Druckwertes erst innerhalb von 2-3 min erfolgt. Das Phänomen ist reversibel, denn es ist sowohl für Druckerniedrigung als auch für Druckerhöhung von gleicher Größenordnung.

Für die auftretenden Zeitkonstanten gilt das gleiche Argument, das zum Begriff unendlich schnell gepumptes System führt. Die Volumanteile  $\int (dp/dt) dV$  sind vernachlässigbar, so daß sich für die Relaxation auf den neuen Gleichgewichtswert folgende Gleichung anwenden läßt

$$R_K + R_w(t) = \frac{S_{eff}}{kT} \Delta p_{IM} \quad (27)$$

$R_K$  ist der Teilchenstrom durch die Kapillare, der sich stationär aus dem Druck im Vorratsvolumen ergibt. In  $R_w(t)$  steckt die Summe aller zeitabhängigen Teilchenraten, die durch die schnellen Druckänderungen entstehen. Für große

Zeiten  $t$  verschwindet  $R_w(t)$ . Durch Integration (schraffierte Fläche in Abb.13) erhält man die Zahl der aus dem Volumen verschwindenden (bei Druckerhöhung) oder in das Volumen freigesetzten (bei Druckerniedrigung) Teilchen.

Im untersuchten Druckbereich ergibt sich unter Verwendung von Gleichung (26) folgende grobe Abschätzung

$$\Delta N_w = \int R_w(t) dt \approx 4 \cdot 10^{18} \Delta p_{IM} \text{ Pa}^{-1} \quad (28)$$

Einer Druckänderung von 0,1 Pa im Vorratsvolumen entspricht eine Druckänderung von  $0,6 \cdot 10^{-4}$  Pa im IM1 und somit einem  $\Delta N_w$  von  $2,4 \cdot 10^{14}$  Teilchen.

Für den genannten Effekt kommen zwei Ursachen in Frage

- a) Die Kapillare verzögert die erneute Gleichgewichtseinstellung
- b) Es handelt sich um reale Adsorptions- und Desorptionsphänomene im Meß- und Analysenraum

Eine zeitverzögernde Wirkung der Kapillare kann jedoch die entsprechenden mittels Beziehung (28) abgeschätzten Teilchenzahlen nicht quantitativ erklären. Die Änderung der Teilchenzahl in der Kapillare, die sich ergibt, wenn sich aufgrund der Druckänderung im Vorratsvolumen in ihr ein neues Druckgefälle einstellen muß, kann nämlich mit maximal

$$\Delta N_K = \frac{V_K}{kT} \frac{\Delta p_V}{2} \quad (29)$$

abgeschätzt werden. Für  $V_K = 2,45 \cdot 10^{-7} \text{ m}^3$  und  $p_V = 0,1 \text{ Pa}$

ergibt sich bei  $T = 300\text{K}$

$$\Delta N_K \approx 1,5 \cdot 10^{12} \text{ Teilchen}$$

Dies ist um zwei Zehnerpotenzen weniger als der beobachtete Effekt. Das zeitliche Verhalten kann also nicht durch die Kapillare verursacht sein. Bei  $R_w(t)$  handelt es sich um zeitabhängige Wandeffekte, die durch druckabhängige Adsorptionen und Desorptionsprozesse verursacht werden.

In diesem Zusammenhang sei auch erwähnt, daß die Kühlfallen (speziell F1) keine erkennbare Getterwirkung bezüglich des Wasserstoffs zeigten. Durch Messungen bei geschlossenem oder geöffnetem V02 konnte nachgewiesen werden, daß eine Beeinflussung der Druckmessung und der Pumpgeschwindigkeit durch die Kühlfallen bei Wasserstoff nicht gegeben ist.

#### Der Einfluß der Wandeffekte auf die TD-Spektren

Dem Zeitverhalten (Relaxationsverhalten) muß Beachtung geschenkt werden, da eine reversible oder irreversible, langsam stattfindende Wechselwirkung des Wasserstoffs mit den Systemwänden unter Umständen einen merklichen Beitrag zum Desorptionssignal liefert und somit die einfache Beziehung (12) zwischen der Desorptionsrate  $R_d$  und dem Druck  $p_M$  ungültig macht.

Bereits Gleichung (28) erlaubt eine Abschätzung des integralen Einflusses solcher Wandeffekte auf das Meßsignal bei der thermischen Desorption.

Die maximale Druckänderung bei den Spektren, die nach monomolekularer Belegung mit einer Aufheizrate von  $10\text{Kmin}^{-1}$

gemessen wurden, betrug etwa  $1 \cdot 10^{-3}$  Pa. Das entsprechende  $\Delta N_w$  kann dann mit ca  $4 \cdot 10^{15}$  Teilchen abgeschätzt werden und entspricht 3% der gesamten bis zum Druckmaximum desorbierten Teilchenzahl. Dies ist ein Maß für die zu erwartende Deformation der Desorptionsspektren.

Es stellt sich die Frage, ob der genannte Wandeffekt in die Bilanzgleichung (12) quantitativ miteinbezogen werden kann. In erster Näherung kann das diskutierte dynamische Verhalten durch eine Differentialgleichung erster Ordnung in der Zeit beschrieben werden.

$$\frac{d}{dt}(\delta p_{IM}) = - \frac{\delta p_{IM}}{\tau_w} \quad (30)$$

$\delta p_{IM}$  bedeutet die Differenz des gemessenen Druckes  $p_{IM}$  zum Endwert  $p_{K,IM}$  der sich aufgrund des Zuströmens aus der Kapillare einstellt.

$$\delta p_{IM} = p_{K,IM} - p_{IM}$$

Nimmt man an, daß die Gleichgewichtseinstellung zwischen den an den Wänden adsorbierten Teilchen und der Gasphase praktisch momentan erfolgt, so gilt

$$N_w = N_{w,eq}$$

Setzt man für  $N_{w,eq}$  den folgenden Zusammenhang an

$$N_{w,eq} = ap^m \quad (31)$$

dann kann für  $R_w(t)$  geschrieben werden

$$- R_w(t) = \frac{d}{dt}(N_{w,eq}) = \text{map}_{IM}^{(m-1)} \frac{dp_{IM}}{dt} \quad (32)$$

Verwendet man Beziehung (27) und berücksichtigt, daß

$$R_K = \frac{S_{eff}}{kT} \Delta p_{K,IM}$$

dann kann die in Gleichung (30) auftretende Zeitkonstante  $\tau_w$  folgendermaßen ausgedrückt werden

$$\tau_w = \frac{kT}{S_{eff}} \text{map}_{IM}^{(m-1)} \quad (33)$$

Unter diesen vereinfachenden Annahmen gilt dann

$$R_w(t) = - \frac{S_{eff}}{kT} \tau_w \frac{dp_{IM}}{dt} \quad (34)$$

Gleichung (34) kann nun verwendet werden, um in der Bilanzgleichung (12) die zeitabhängigen Anteile der Wandeekte berücksichtigen zu können.

$$R_d = \frac{S_{eff}}{kT} (p_{IM} + \tau_w \frac{d}{dt}(p_{IM})) \quad (12)'$$

Die Zeitkonstanten  $\tau_w$  wurden für kleine Druckänderungen  $\Delta p_{IM}$  bestimmt. Über den gesamten untersuchten Druckbereich zeigt sich, daß die erforderlichen Zeitkonstanten vom Druck abhängig sind (Abb.15). Die charakteristischen

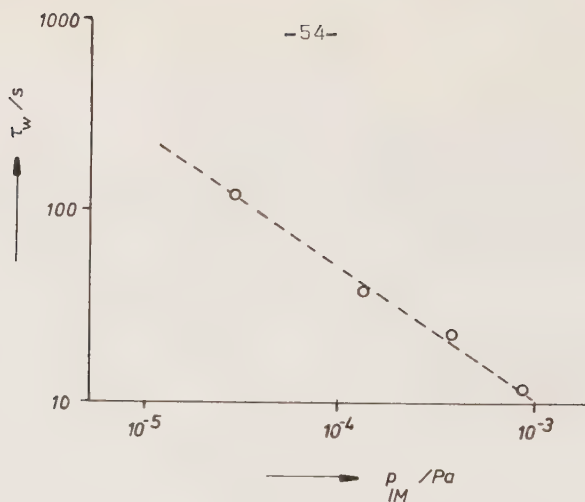


Abb. 15: Charakteristische Zeitkonstante  $\tau_w$  für die Wandeffekte in Abhängigkeit vom Druck

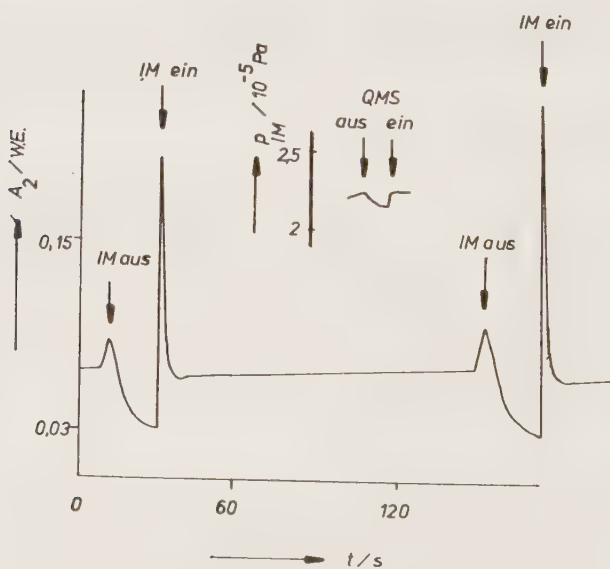


Abb. 16: Beeinflussung des gemessenen Druckes durch die Drucknachweisgeräte

Abklingzeiten nehmen zu kleinen Drucken hin zu. Im Rahmen des verwendeten einfachen Modells für die Wandeffekte kann aus Abb.15  $m \approx 0,5$  geschlossen werden. Eine Berücksichtigung der Wandeffekte in Gleichung (12)' kann also nicht durch die Annahme eines konstanten  $\tau_w$  erfolgen.

Gleichung (12)' gestattet eine Diskussion der zu erwartenden Deformation der Spektren. Das Desorptionssignal ist dabei so gegen die wahre Desorptionsrate verschoben, daß die Differenzfläche bis zum Druckmaximum ( $dp_{IM}/dt = 0$ ) die an den Wänden haftende Teilchenzahl wiedergibt. Im Druckmaximum ist die Desorptionsrate dem gemessenen Druck direkt proportional. Die Veränderung des Signals wird am ausgeprägtesten in den steilen Flanken ( $|dp_{IM}/dt|$  groß) und bei niedrigen Drucken ( $\tau_w$  groß) sein. Bei den gemessenen Spektren, die mit einer Aufheizrate von  $10Kmin^{-1}$  gewonnen wurden, ergibt sich als typischer Wert für die maximale Abweichung (Spektrum 4/3) bei ca  $2,5 \cdot 10^{-4} Pa$  und mit  $\tau_w \approx 20s$

$$\tau_w \frac{1}{\Delta p_{IM}} \frac{d\Delta p_{IM}}{dt} \approx 0,2$$

Das Zeitverhalten bei den Eichungen mit der Kapillare korrespondiert zu den Abweichungen vom einfachen exponentiellen Verlauf der  $p(t)$ -Kurven bei den dynamischen Pump-eichungen (Abschnitt 3.2.1.). In beiden Fällen handelt es sich um die gleichen Phänomene.

Eine genaue quantitative Berücksichtigung der Wandeffekte mittels einer Gleichung der Form (12)' ist nur dann möglich, wenn gewährleistet ist, daß der bei den Eichmessungen festgestellte Zusammenhang  $\tau_w(p_{IM})$  in gleicher Weise während der Messung eines TD-Spektrums gilt. Dies kann jedoch nur dann erwartet werden, wenn die Meßzelle keinen wesentlichen Beitrag zu den Wandeffekten liefert. Letzteres ist

jedoch nicht der Fall.

### Lokalisation der Wandeffekte

Eine Bestimmung des Verursachers der genannten Effekte ist nur bedingt möglich. In Frage kommen alle Metallteile des Systems (QMS, IM-Gitter usw.). So befinden sich auch in der Meßzelle eine Ni-Wendel, Pt-Folien mit Zuleitungen und W-Durchführungen. Auch die glühenden Kathoden der Druckmeßgeräte könnten für die beobachteten Adsorptions- und Desorptionsphänomene verantwortlich sein. Die thoriierte Ir-Kathode des IM1 hat unter Meßbedingungen eine Temperatur von ca. 1290K (gemessen mit einem Pyrometer) und besitzt eine Fläche von  $1,2\text{cm}^2$ . Im Vergleich dazu ist die W-Kathode im QMS wegen der sehr viel kleineren Fläche ( $\sim 0,02\text{cm}^2$ ) wahrscheinlich vernachlässigbar. Die Temperatur der Kathode im IM1 ist so hoch, daß daran eine Dissoziation der  $\text{H}_2$ -Molekeln eintreten kann, die dann in atomarer Form am Glas adsorbieren können. Rein quantitativ könnte dieser von Hickmott (/24/) beschriebene Effekt als Erklärung dienen.

Um den Einfluß der Metallteile in der Meßzelle abzuschätzen, wurde die Eichung unter Verwendung einer Glaszelle gleicher Geometrie aber ohne Metallteile wiederholt. Das Zeitverhalten bei dieser Messung ist in Abb.13 durch Kurve b dargestellt.

Damit steht fest, daß die diskutierten Zeitverzögerungseffekte nicht von der Kapillare und von den Meßgeräten erzeugt werden, sondern von den in der Meßzelle befindlichen Metallteilen. Es kann nicht ausgeschlossen werden, daß beim Entgasen der Ni-Wendel sehr dünne Vorfilme entstehen, die für den Zeitverzögerungseffekt mitverantwortlich zeichnen. Die Drucknachweisgeräte sind im Bereich  $p > 5 \cdot 10^{-5}\text{Pa}$  für die langsam stattfindenden Wandeffekte nicht als Verursacher anzusehen. Dies mag an einem gewissen Sättigungsverhalten

und an einer schnelleren Einstellung des Gleichgewichts liegen. Daß eine Veränderung des gemessenen Druckes auch durch die Meßgeräte allein existiert, kann durch wechselseitiges Ein- und Ausschalten von IM1 und QMS leicht gezeigt werden (Abb.16). Aus Abb.16 ist auch ersichtlich, daß die auftretenden charakteristischen Zeiten sehr viel kleiner sind als die bei den entsprechenden Drucken bei den Eichungen gemessenen.

Da für den Zeiteffekt im wesentlichen die Meßzelle als Verursacher anzusehen ist, kann eine quantitative Korrektur der gemessenen Desorptionsspektren nicht erfolgen. Die Meßzellentemperatur ändert sich während eines TD-Experimentes und mit ihr auch  $\gamma_w$ . Auch sind durch das Aufdampfen des Ni-Filmes die Pt-Folien verdeckt. Sind für den Zeitverzögerungseffekt nur die möglicherweise vorhandenen Vorfilme verantwortlich, so sind die gemessenen Adsorptions- und Desorptionsphänomene für die TD-Messung überhaupt nicht relevant. Die durchgeführten Abschätzungen stellen also ein Maß für die maximale Deformation der TD-Spektren dar.

### 3.3 Einige Bemerkungen zur absoluten Druckmessung und zum thermomolekularen Druckeffekt (TMDE)

Wie schon in anderen Arbeiten erwähnt wurde (/25/) stimmt der vom Hersteller für das IM 41 angegebene Korrekturwert von 2,4 für eine absolute Wasserstoffdruckmessung nicht mit dem im Hause durchgeführten Eichmessungen überein. Die Eichung erfolgte gegen zwei McLeod-Manometer auf zwei Arten:

a) statisch im Druckbereich  $1 \cdot 10^{-2} \text{ Pa} \leq p \leq 5 \cdot 10^{-1} \text{ Pa}$

b) durch Expansionsmessungen  
im Druckbereich  $5 \cdot 10^{-3} \text{ Pa} \leq p \leq 0,5 \text{ Pa}$

Da bei der Messung a) sowohl das McLeod-Manometer, als das IM sich auf Raumtemperatur befinden, braucht kein thermomolekularer Druckeffekt berücksichtigt zu werden obwohl zwischen IM und ML eine Temperatursenke (Kühlfallen) liegt.

Bei der Messung b) muß der thermomolekulare Druckeffekt jedoch quantitativ in Rechnung gesetzt werden. Bei den Expansionsmessungen wurde eine bekannte Teilchenmenge aus der Pipette durch Öffnen von V7 in das Meßvolumen expandiert. Die Meßzellentemperatur wurde variiert zwischen 77K und 294K. Beide Kühlfallen F1 waren mit flüssigem Stickstoff eingekühlt. Der Druckanstieg wurde am IM1 verfolgt. Diese Messungen wurden mehrfach reproduziert und mit verschiedenen IM-Röhren durchgeführt. Als Beispiel seien Ergebnisse dargestellt, welche bei auf 77K eingekühlter Meßzelle erhalten wurden. Die erste Zugabe wurde jeweils unberücksichtigt gelassen, da sie stets zu einem signifikant geringeren Druckanstieg führte. (Volumen auf 294K:  $V_{294} = 1670 \text{ ml}$ , Volumen auf 77K:  $V_{77} = 800 \text{ ml}$ )

- a) Auswertung der Expansionsmessung ohne Berücksichtigung des TMDE

$$p_L \approx (2,80 \pm 0,2) \cdot p_{IM} \text{ (Anzeige)}$$

- b) Auswertung der Expansionsmessung mit Berücksichtigung des TMDE

$$p_L \approx (3,74 \pm 0,15) \cdot p_{IM} \text{ (Anzeige)}$$

Für eine andere Meßröhre gleichen Typs erhält man

$$p_L \approx (3,86 \pm 0,15) \cdot p_{IM} \text{ (Anzeige)}$$

- c) Die statisch gewonnenen Resultate sind

$$p_{ML} \approx 3,80 p_{IM} \text{ (Anzeige)}$$

Diese Messungen zeigen, daß der TMDE eine meßbare Rolle spielt und durch Beziehung (14) quantitativ richtig wiedergegeben wird. Führt man eine derartige Messung mit Stickstoff durch (über das Hahndreieck direkt in die Apparatur eingeschleust), so ergibt sich zwischen der Expansionsmethode und der statischen Methode keine so gute Übereinstimmung. So erhält man für eine Expansionsmessung mit Berücksichtigung des TMDE  $p_{ML} \approx 2,6 p_{IM}$  (Anzeige) und bei statischer Messung  $p_{ML} \approx 1,6 p_{IM}$  (Anzeige).

Dabei ist darauf zu achten, daß Stickstoff durchaus in den Kühlfallen adsorbieren kann, und quantitative Expansionsmessungen aus diesem Grunde immer Fehler aufweisen. Nimmt man die statischen Meßwerte von  $N_2$  und  $H_2$  und vergleicht diese, so erhält man für den Empfindlichkeitsfaktor zwischen Wasserstoff und Stickstoff  $f \approx 3,8/1,6 \approx 2,4$ . Dies entspricht dem in der Literatur und vom Hersteller angegebenen Wert (/26/).

Eine Messung des  $\overline{p}$  ist nur dann erforderlich, wenn man den vollen Druck in der Mezzelle kennen muß. Dies ist bei Vorhandensein von Reabsorptionsprozessen der Fall. Bei einer thermischen Desorptionssmessung gesellt sich unter diesen Umständen die Unsicherheit in der quantitativen Kenntnis des Drucks in Abhängigkeit von Temperaturgefälle zwischen IM und Mezzelle zur Unsicherheit in der Kenntnis der Temperaturabhängigkeit (und Belegungsabhängigkeit) der Vorfaktoren der kinetischen Ratenkonstanten für die Adsorption und Desorption.

Da die Rate, mit der Teilchen von der Film austreten, proportional zu  $\overline{p}_0 \sqrt{V_0}$  ist, und es nach Gleichung (16)  $\overline{p}_0$  proportional zu  $\overline{p}_0 \sqrt{V_0}$  ist, kompensiert der temperaturabhängige Druckeffekt in erster Näherung den kinetischen Anteil in der Temperaturabhängigkeit der Reabsorptionsrate.

## 4 Kinetische Ansätze für $R_d$ und Auswerteverfahren

### 4.1 Die Bilanzgleichung für die adsorbierten Teilchen in Anwesenheit von Readsorptionsprozessen

#### 4.1.1 Allgemeine Formulierung

In Abschnitt 3.1.1 wurde schon der Zusammenhang zwischen der Desorptionsrate und dem (Partial-) Druck herausgearbeitet.

$$R_d = \frac{s_{eff}}{kT_0} \Delta p_m \quad (12)$$

Die Überlegungen waren unabhängig von einem speziellen kinetischen Ansatz für  $R_d$ . Es soll auch weiterhin versucht werden, möglichst lange ohne eine explizite Spezifikation der funktionellen Gestalt von  $R_d$  den theoretischen Rahmen zu behandeln.

Für  $R_d$  gilt

$$R_d = - \sum_i A \frac{dn_{a,i}}{dt} = - \sum_i A n_{m,i} \frac{d\theta_i}{dt} \quad (35)$$

A bedeutet die Fläche des Adsorbens,  $n_m$  die pro Flächeneinheit maximal in einer Monoschicht sich befindenden Teilchen (Teilchen bezogen auf die Gasphase, 2 H-Atome ergeben ein Teilchen  $H_2$  in der Gasphase;  $n_m$  ist also die Anzahl der Moleküle pro Flächeneinheit). Der Index "i" bedeutet, daß von vornherein (a priori) eine Heterogenität der Oberfläche zugelassen wird.  $n_a$  ist die Anzahl der zur Zeit t adsorbierten Teilchen/Flächeneinheit. Bei der Formulierung von Gleichung (35) wurden schon einige Vereinfachungen gemacht. So

soll nur eine Gasart desorbieren (dadurch zum Ausdruck gebracht, daß  $R_d$  nicht zusätzlich indiziert wurde). Eine echte chemische Reaktion derart, daß die adsorbierten Teilchen als Spezies desorbieren, die sich chemisch vom Adsorptiv unterscheiden, ist in Gleichung (35) nicht enthalten (/27/) (keine heterogene Katalyse).

Für die adsorbierten Teilchen läßt sich nun folgende Bilanzgleichung aufstellen (siehe Abb.17)

$$\begin{aligned} \frac{dn_{a,i}}{dt} &= r_{d,i} + r_{a,i} + \sum_{j \neq i} r_{ij} = \\ &= r_{d,i} + \frac{p_z}{\sqrt{2\pi m k T_z}} s_i (n_{a,i}, T_z) + \sum_{j \neq i} r_{ij} \quad (36) \end{aligned}$$

$r_{d,i}$  ist die Desorptionsrate (Teilchen/Zeit) und der zweite Term bringt die Adsorptionsrate (Readsorptionsrate) zum Ausdruck. Der Haftkoeffizient wird durch  $s$  ausgedrückt.  $s$  ist eine dimensionslose Zahl  $\leq 1$ , die den Bruchteil der erfolgreichen (d.h. zu einer Adsorption führenden) Stöße von Gasphasenteilchen mit dem Substrat angibt. Der Haftkoeffizient  $s$  hängt von der Belegung  $n_a$  und der Temperatur  $T_z = T_{\text{gas}} = T_{\text{substrat}}$  ab. Der Term  $r_{ij}$  in Gl.(36)

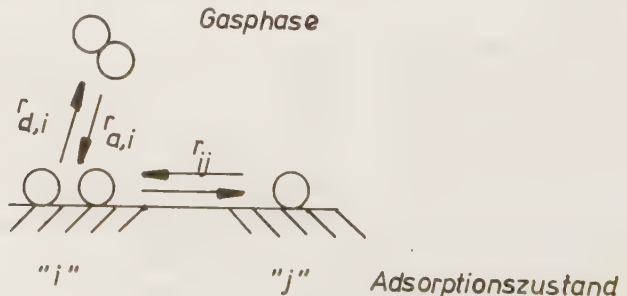


Abb.17: Schematische Darstellung der in Gl.(36) auftretenden Teilchenraten

bringt zum Ausdruck, daß sich adsorbierte Teilchen der Spezies "i" umwandeln können in Teilchen der Spezies "j" (Hin- und Rückreaktion) und es gilt

$$\sum_{i,j} r_{ij} = 0 \quad (37)$$

Die Verknüpfung der Gleichungen (12), (35) und (36) führt zu folgender Beziehung

$$-\frac{s_{eff}}{AkT_0} \Delta p_M = \sum_i r_{d,i} + \frac{p_z}{\sqrt{2\pi mkT_z}} \sum_i s_i \quad (38)$$

Mit Gleichung (14) und unter Vernachlässigung von  $p_\infty$  ergibt sich

$$-\frac{s_{eff}}{AkT_0} p_M = \sum_i r_{d,i} + \frac{p_M}{\sqrt{2\pi mkT_0}} \sum_i s_i$$

aufgelöst nach  $p_M$

$$p_M = \frac{-\sum_i r_{d,i}}{\frac{s_{eff}}{AkT_0} \left(1 + \frac{AkT_0}{s_{eff}\sqrt{2\pi mkT_0}} \sum_i s_i\right)} \quad (39a)$$

Führt man die Abkürzung

$$\phi = \frac{AkT_0}{s_{eff}\sqrt{2\pi mkT_0}}$$

ein, so erhält man für die Nettodesorptionsrate pro Flächeneinheit

$$\sum_i \frac{dn_{a,i}}{dt} = \frac{\sum_i r_{d,i}}{1 + \phi \sum_i s_i} \quad (39b)$$

Setzt man in Gleichung (36) Gleichung (39a) ein, so ergibt sich für die Nettodesorptionsrate/Flächeneinheit aus dem Zustand "i"

$$\frac{dn_{a,i}}{dt} = \frac{r_{d,i} - (s_i \phi \sum_{j \neq i} r_{d,j} - r_{d,i} \phi \sum_{j \neq i} s_j)}{1 + \phi \sum_j s_j} + \sum_{j \neq i} r_{ij} \quad (39c)$$

Die Gleichungen (39a) bis (39c) erlauben die mathematische Behandlung eines komplexen Desorptionsgeschehens, sobald  $s_j$ ,  $r_{d,j}$  und  $r_{ij}$  genauer bekannt sind.

Die Differentialgleichungen (39c) für die einzelnen Zustände "i" sind nicht nur durch die Übergangsterme  $r_{ij}$ , sondern auch über die gemeinsame Gasphase (Readsorption) miteinander verkoppelt.

#### 4.1.2 Diskussion der Grenzfälle $r_a = 0$ und $r_a \approx r_d$

Zur Vereinfachung der Diskussion ist es sinnvoll, die Überlegungen ohne Beschränkung der Allgemeinheit für den Fall durchzuführen, daß nur ein Adsorptionszustand existiert. Gleichung (39c) schreibt sich dann

$$\frac{dn_a}{dt} = \frac{r_d}{1 + \phi s} \quad (40)$$

Die physikalische Bedeutung der Größe  $\Phi$  ist dabei recht anschaulich. Sie ist nichts anderes als das Verhältnis zwischen der Pumpgeschwindigkeit des Substrats, wenn dieses einen Haftkoeffizienten 1 besitzen würde, und der effektiven Pumpgeschwindigkeit des Vakuumsystems. In Gleichung (40) können dann zwei Grenzfälle diskutiert werden

a)  $\Phi \rightarrow 0$

b)  $\Phi \gg 1$

Die Seiten des in Abb.1 dargestellten Diagramms können dann beschriftet werden (Abb.18)

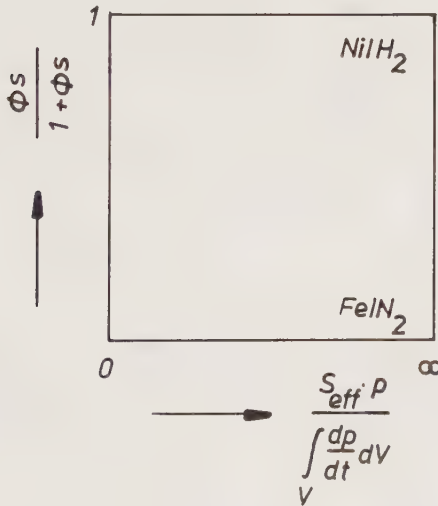


Abb.18: Diagramm der Abbildung 1 mit beschrifteten Achsen

Die beiden Grenzfälle a) und b) kann man folgendermaßen charakterisieren:

- a) Das Adsorbat befindet sich bei jeder Temperatur nicht im Gleichgewicht mit der Gasphase ( $p_z \ll p_{eq}$ ).
- b) Während des Aufheizens durchläuft das System eine Folge von Gleichgewichtszuständen. In jedem Zeitpunkt ist thermodynamisches Gleichgewicht zwischen Adsorptions- und Gasphase gewährleistet (Gleichgewichtsdesorption).

Im Grenzfall  $\phi \gg 1$  kann Gleichung (39a) wie folgt umgeschrieben werden

$$\frac{s_{eff}}{AkT_o} p_M \approx - \frac{r_d}{\frac{AkT_o}{s_{eff} \sqrt{2\pi mkT_o}} s}$$

und somit

$$p_M \approx p_{eq} \left( \frac{T_o}{T_z} \right)^{1/2} \quad (41)$$

Das System befindet sich dann nahezu im Gleichgewicht, wenn folgende Aussage erfüllt ist

$$\left| \frac{dn_a}{dt} \right| \ll |r_d|, |r_a| \quad (42)$$

so daß gilt  $r_d \approx r_a$ .

Der Vorteil von Gleichgewichtsbetrachtungen liegt auf der Hand. Eine theoretische Analyse der Desorptionsspektren kann auf die Betrachtungen der statistischen Mechanik zurückgreifen. Dabei ist es nicht notwendig, kinetische Modelle für die einzelnen Reaktionsschritte aufzustellen. Unter der Annahme der Gleichgewichtsdesorption verschwindet ein für die Erklärung der kinetischen Daten oftmals notwendiger Precursor.

So können zwingend Modelle geprüft werden, die zu bekannten Adsorptionsisothermen führen. Bei Gleichgewichtsmessungen verliert man jedoch den kinetischen Aspekt der Desorptionsspektroskopie. Die physikalische Information, die man gewinnt, ist vergleichbar mit der Information aus den echten Gleichgewichtsmessungen (z.B. differentielle Adsorptionswärme aus kalorimetrischen Messungen).

#### Abschätzung des Parameters $\Phi$

Eine Abschätzung des Parameters  $\Phi$  stellt kein Problem dar, da die effektive Pumpgeschwindigkeit bekannt ist.

$$\Phi = \frac{A k T_0}{S_{\text{eff}} \sqrt{2 \pi m k T_0}}$$

Mit  $S_{\text{eff}}/kT_0 = 3 \cdot 10^{17} \text{Pa}^{-1} \text{s}^{-1}$  (Gl.(26)) und  $A = 3 \cdot 10^{-2} \text{m}^2$  folgt für  $\Phi$  ( $\text{H}_2$ )

$$\Phi = 9,3 \cdot 10^3 \gg 1 \quad (43)$$

Der richtige Entwicklungsparameter ist  $\Phi s$  und es muß für die Gültigkeit der Gleichgewichtsnäherung stets die Bedingung  $\Phi s \gg 1$  erfüllt sein. Dies ist sicher nicht der Fall für  $\theta \rightarrow 1$  (wenn  $s \rightarrow 0$ ) (dort wäre ja auch im thermischen Gleichgewicht der Druck unendlich groß), oder für bestimmte

Systeme mit sehr kleinem Haftkoeffizienten. In Abb.18 sind zwei Beispielsysteme, die sich in ihrem Haftkoeffizienten stark unterscheiden, unter den für sie zu erwartenden experimentellen Bedingungen, wie sie bei der thermischen Desorption vorliegen, eingetragen.

Es ist von Interesse, an dieser Stelle die Situation im Glaspumpstand mit der Situation zu vergleichen, die typischerweise bei der Untersuchung der Desorption an Einkristallen in Metallapparaturen herrscht. Dort ist  $A \approx 1\text{cm}^2$  und die Pumpgeschwindigkeit um den Faktor 10 - 100 größer. In erster Näherung kann  $\Phi$  dort ausgedrückt werden als

$$\Phi = \frac{A_{\text{Einkristall}}}{A_{\text{Pumpeneinlaß}}} \quad (44)$$

Man erhält dann typische Werte für

$$0,1 > \Phi > 0,01$$

In diesem Falle kann Readsorption vernachlässigt werden.

## 4.2 Phänomenologische Ansätze für die Nettodesorptionsrate auf kinetischer Stufe

### 4.2.1. Einfaches Kinetikmodell ohne Precursor

Ausgangspunkt der Überlegungen ist in den meisten Fällen (z.B. /1/, /2/) ein Ansatz in Form einer Arrhenius- oder Polanyi-Wigner-Gleichung für die Desorption

$$\frac{r_d}{n_m} = -k_d^{(\nu)} \theta^\nu \exp(-E_d/RT) \quad (45)$$

Dabei bedeutet  $\nu$  die Reaktionsordnung und  $E_d$  die Aktivierungsenergie für die Desorption. In nullter Näherung wird sowohl die Belegungsabhängigkeit von  $k_d^{(\nu)}$  und  $E_d$  als auch die Temperaturabhängigkeit von  $k_d^{(\nu)}$  vernachlässigt. Diese Gleichung erfordert als Ansatz für die Adsorptionsrate

$$\frac{r_a}{n_m} = \frac{p}{\sqrt{2\pi m k T}} k_a^{(\nu)} \exp(-E_a/RT) (1-\theta)^\nu \quad (46)$$

wenn im Gleichgewicht eine Isotherme vom Langmuirtyp gelten soll. Eine Adsorptionsisotherme vom Langmuirtyp ist zwingend, wenn nur eine definierte Anzahl von Adsorptionsplätzen zur Verfügung steht, und eine laterale Adsorbat-Adsorbat-Wechselwirkung vernachlässigt wird.  $n_m k_a^{(\nu)} \exp(-E_a/RT)$  entspricht dem Anfangshafteffizienten  $s_0$ .

Gleichung (40) schreibt sich dann

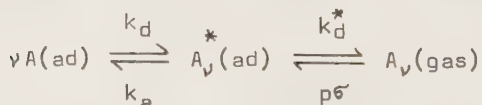
$$\frac{d\theta}{dt} = \frac{-k_d \theta^\nu \exp(-E_d/RT)}{1 + \varphi (1-\theta)^\nu} \quad (47)$$

wo als Abkürzung  $\varphi = \bar{\Phi} s_0$  eingeführt wurde. Bei der späteren Diskussion soll stets angenommen werden, daß  $s_0$  praktisch unabhängig von der Temperatur ist (nicht-aktivierte Adsorption).

#### 4.2.2 Einfaches Kinetikmodell mit Precursor

##### a) Ableitung der Nettodesorptionsrate

Schon seit längerer Zeit wird im Zusammenhang mit Adsorptionsmessungen die Existenz eines dem eigentlichen chemisorbierten Endzustand vorgelagerten Precursors gefordert. So ist in vielen Fällen die Haftwahrscheinlichkeit in einem weiten Belegungsbereich praktisch konstant. Dies ist mit einem Ansatz der Form (46) nicht in Übereinstimmung zu bringen (siehe z.B. /28/). Die Existenz eines Precursors ist auch durch das Auftreten sogenannter langsamer Kinetikeffekte bei der Kalorimetrie (/25b/) und die Messung negativer Aktivierungsenergien bei der Adsorption von Stickstoff an Nickel (/29/) evident. In den letzten Jahren wurde dann versucht, einfache Precursormodelle auch auf Desorptionsprozesse anzuwenden (/30/,/31/,/32/). Eine Übersicht findet man in einem Review-Artikel von Gorte und Schmidt (/33/). Hier soll nur ein einfaches Modell dargestellt werden, welches bereits in der Literatur im Zusammenhang mit Ni/H<sub>2</sub> diskutiert wurde (/32/). Dieses Modell muß jedoch durch die Hinzunahme von Readsorption noch entsprechend verallgemeinert werden.



Ein molekularer Precursor  $A_v^*(\text{ad})$  ist dem eigentlichen chemisorbierten Endzustand vorgelagert. Im Rahmen des Modells soll angenommen werden, daß Precursorplätze und Chemisorptionsplätze verschieden sind. Darunter soll verstanden

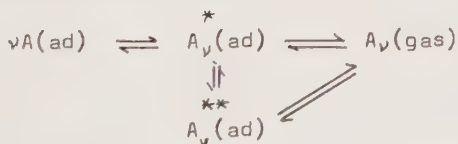
werden, daß ein besetzter Chemisorptionsplatz keinen Precursorplatz blockiert und umgekehrt. Ist  $n_m^*$  die pro Flächeneinheit verfügbare Zahl an Adsorptionsplätzen für den Precursor und setzt man  $\theta^* = n^*/n_m^*$ , so lauten die entsprechenden Bilanzgleichungen

$$\frac{d\theta^*}{dt} = -k_d^* \theta^* + p \bar{\sigma}_0 (1 - \theta^*) - k_a \theta^* (1 - \theta)^{\vee} + \bar{k}_d \theta^{\vee} (1 - \theta^*) \quad (48a)$$

$$\lambda \frac{d\theta}{dt} = -\bar{k}_d \theta^{\vee} (1 - \theta^*) + k_a \theta^* (1 - \theta)^{\vee} \quad (48b)$$

$$\lambda = n_m / n_m^* \quad \bar{k}_d = \lambda k_d \quad \bar{\sigma}_0 = \frac{1}{n_m^* \sqrt{2\pi m k T_0}}$$

Man könnte das Modell noch erweitern, indem man verschiedene Precursorzustände einführt, die sich dadurch unterscheiden, daß der eine Precursorplatz über einem leeren und der andere Precursorplatz über einem besetzten Chemisorptionsplatz liegt. Von diesen beiden Plätzen aus erfolgt dann die Desorption (/33/).



Auf eine Formulierung des dazugehörigen Ansatzes soll verzichtet werden. Auch eine Darstellung des "successive site model" von King (/31/) wird zur Vereinfachung der Diskussion nicht durchgeführt.

Kompliziertere Modelle des Desorptions- bzw. Adsorptions-

prozesses führen im wesentlichen nicht nur zu einer komplizierteren Belegungsabhängigkeit des präexponentiellen Faktors, sondern auch zu einer Erhöhung der Zahl der zur Beschreibung notwendigen Parameter. Da all den genannten Modellen eine Langmuirisotherme inhärent ist, ist ihr Wert von vornherein auf Systeme beschränkt, deren Gleichgewichtseigenschaften mit einer Langmuir-Isothermen beschrieben werden können. Dies stellt aber von vornherein eine Einschränkung dar, die die Anwendung komplexer Kinetikmodelle auf Desorptionsspektren fragwürdig erscheinen läßt.

Die Gleichungen (48) sind implizit in Gleichung (36) bereits enthalten. Um sie zu vereinfachen, wird üblicherweise die sogenannte "steady-state"-Annahme gemacht

$$\frac{d\theta}{dt} \approx 0 \quad \text{und} \quad \theta^* \ll 1 \quad (49)$$

Unter der Annahme, daß  $p_{\infty} \ll p_M$  gilt (Gleichungen (12) und (35))

$$\frac{s_{\text{eff}}}{kT_0} p_M = - \sum_i A_{n_m, i} \frac{d\theta_i}{dt}$$

wegen der Annahme (49) gilt

$$\sum_i A_{n_m, i} \frac{d\theta_i}{dt} \approx A_{n_m} \frac{d\theta}{dt}$$

Summiert man die Gleichungen (48), so erhält man unter Berücksichtigung von (49)

$$\lambda \frac{d\theta}{dt} = - \frac{\lambda S_{eff}}{n_m A k T_o} p_M \approx -k_d \theta^* + p_M \sigma_o \quad (50)$$

Gleichung (48a) kann nach  $\theta^*$  aufgelöst werden

$$\theta^* \approx \frac{p_M \sigma_o + k_d \theta^v}{k_d^* + k_a (1 - \theta)^v} \quad (51)$$

Setzt man Gleichung (51) in Gleichung (50) ein und löst nach  $p_M$  auf, so erhält man

$$p_M \approx \frac{k_d^* k_d \theta^v}{\left( \frac{\lambda S_{eff}}{n_m A k T_o} + \sigma_o \left( 1 - \frac{k_d^*}{k_d^* + k_a (1 - \theta)^v} \right) \right) (k_d^* + k_a (1 - \theta)^v)} \quad (52)$$

Für die Desorptionsrate gilt entsprechend

$$\frac{d\theta}{dt} = - \frac{k_d^* k_d \theta}{k_d^* + k_a (1 - \theta)^v (1 + \varphi)} \quad (53)$$

$$\varphi = \frac{n_m A k T_o}{\lambda S_{eff}} \sigma_o$$

b) Adsorptionsrate und die Möglichkeit des Auftretens  
negativer Aktivierungsenergien

Setzt man in Gleichung (51)  $\bar{k}_d = 0$  und setzt den gewonnenen Ausdruck für  $\theta^*$  in Gleichung (50) ein, so erhält man

$$\frac{d\theta}{dt} = p_m \zeta_0 \left( 1 - \frac{k_d^*}{k_d^* + k_a (1 - \theta)^\nu} \right) \quad (54)$$

Diese Gleichung stellt den Adsorptionsterm dar und entspricht dem von Ehrlich (/34/) abgeleiteten Ansatz für die Adsorptionsrate. Diese Gleichung kann auch Verwendung finden, um das Auftreten negativer Aktivierungsenergien für die Adsorption zu erklären. Das in Gleichung (48) formulierte Modell ist analog dem von Wedler et al. vorgeschlagenen Modell für die Adsorption von Stickstoff an Nickel (/29/). Dies soll im folgenden kurz dargelegt werden.

Für kleine Belegungen  $\theta$  folgt für die Druckänderung im geschlossenen Volumen V

$$- \frac{V}{kT_0} \frac{dp}{dt} = \frac{n_m A}{\lambda} p \zeta_0 \frac{k_a}{k_d^* + k_a}$$

nach Umformen

$$- \frac{1}{p} \frac{dp}{dt} = \frac{AkT_0}{V} \frac{1}{\sqrt{2\pi mkT_0}} \frac{k_a}{k_d^* + k_a} \quad (55)$$

Macht man für  $k_a$ ,  $k_d$  einen Arrheniusansatz

$$k_a = k_a^{(0)} \exp(-E_a/RT) \quad \text{und} \quad k_d^* = k_d^{(0)*} \exp(-E_d^*/RT)$$

so ist eine Arrheniusauftragung von Gleichung (55) nur dann möglich, wenn entweder  $k_d^* \gg k_a$  oder  $k_a \gg k_d^*$ . Im ersteren Falle erhält man

$$\frac{k_a}{k_d^* + k_a} \approx \frac{k_a}{k_d} = \frac{k_a^{(0)}}{k_d^{(0)*}} \exp(-(E_a - E_d^*)/RT) \quad (56)$$

Das Auftreten einer negativen Aktivierungsenergie bedeutet, daß  $E_a < E_d^*$  sein muß. Dies ist zunächst ein Widerspruch zur Forderung  $k_d^* \gg k_a$ . Bei sehr kleinen Energiedifferenzen jedoch kann der Exponentialterm übertroffen werden vom Präfaktor, und es muß konsistenterweise gelten  $k_d^{(0)*} \gg k_a^{(0)}$ . Der zweite Fall stellt den Grenzfall der nichtaktivierten Adsorption dar.

### c) Diskussion der Grenzfälle

Gleichung (53) besitzt eine formale Ähnlichkeit zu Gleichung (47), wenn man erstere etwas umordnet

$$\frac{d\theta}{dt} = - \frac{k_d \theta^\nu}{1 + \tilde{\varphi} (1 - \theta)^\nu} \quad (53)'$$

$$\text{mit } \tilde{\varphi} = (1 + \varphi) \frac{k_a}{k_d^*}$$

Die Grenzfälle ergeben sich zu

$$\begin{array}{ll} \varphi \rightarrow 0 \quad (/33/) & \frac{d\theta}{dt} = - \frac{k_d \theta^\nu}{1 + (k_a/k_d^*)(1 - \theta)^\nu} \quad (54) \\ \text{(keine Readsorption)} & \end{array}$$

Falls  $k_a/k_d^* \ll 1$ , dann gilt in diesem Fall

$$\frac{d\theta}{dt} = -k_d \theta^v = \frac{r_d}{n_m} \quad (45)$$

Die Desorptionsrate wird durch den einfachen Ansatz (45) wiedergegeben.

$$\tilde{\varphi} \gg 1 \quad \frac{d\theta}{dt} = - \frac{k_d \theta^v}{1 + \varphi(k_a/k_d^*)(1 - \theta)^v} \quad (55)$$

$$\varphi(k_a/k_d^*) \gg 1 \quad \frac{d\theta}{dt} = - \frac{k_d k_d^*}{k_a} \frac{\theta^v}{(1 - \theta)^v} \quad (56)$$

(Gleichgewichtsdes.)

Für kleine Differenzen in den Aktivierungsenergien  $E_a$  und  $E_d^*$  kann die Temperaturabhängigkeit von  $\tilde{\varphi}$  in nullter Näherung vernachlässigt werden. Gleichung (53)' ist dann in der Struktur identisch mit Gleichung (47). Es ist in diesem Falle dann möglich, die für Gleichung (47) entwickelten Auswerteverfahren (siehe Abschnitt 4.4) auch auf das diskutierte Precursormodell zu übertragen.

Die beiden bisher diskutierten kinetischen Modelle führen im Gleichgewicht immer zu einer Langmuir-Adsorptionsisotherme. Dies ist auch aus Überlegungen der statistischen Thermodynamik notwendig, da bei der Ableitung der Langmuir-Adsorptionsisotherme die gleichen Voraussetzungen notwendig sind, die zur Aufstellung der Gleichungen (48) geführt haben. So wurde eine feste Zahl von lokalisierten Adsorptionsplätzen und keine laterale Wechselwirkung der im Endzustand adsorbierten Teilchen untereinander angenommen. Der Precursor-Zustand könnte im Rahmen des Modells wegen der Annahme  $n^* \ll n_m^*$  auch als nichtlokalisierter Zustand angenommen werden.

#### 4.2.3 Kinetische Ansätze bei Berücksichtigung von lateralen Wechselwirkung

Eine einfache Möglichkeit, die laterale Wechselwirkung in kinetische Modelle einzubringen, besteht darin, die Aktivierungsenergie für die Desorption  $E_d$  als Funktion der Belegung  $\theta$  zu betrachten. Gleichung (45) wird dann zu

$$\frac{r_d}{n_m} = - k_d^{(0)} \theta^j \exp(-E_d(\theta)/RT) \quad (57)$$

Behält man den Adsorptionsratenansatz gemäß Gleichung (46) unter Annahme einer nichtaktivierten Adsorption bei, so bleibt Gleichung (47) weiterhin gültig, nur muß dann die Funktion  $E_d(\theta)$  explizit formuliert werden.

Für einen linearen Zusammenhang zwischen  $E_d$  und  $\theta$

$$E_d = E_d^0(1 - \alpha\theta) \quad (58)$$

erhält man im Gleichgewicht im mittleren Belegungsbereich die sogenannte Temkinsche Adsorptionsisotherme (z.B. /35/).

Auf der phänomenologischen Ebene ist über die Ursache der Belegungsabhängigkeit der Desorptionsenergie (und damit im Rahmen dieses Modelles der Adsorptionswärme) nichts ausgesagt. Die Belegungsabhängigkeit kann hervorgerufen werden durch eine laterale Wechselwirkung der Adteilchen untereinander, sie kann jedoch auch ihre Ursache finden in einer kontinuierlichen Verteilung von Adsorptionsplätzen, die sich energetisch von vornherein unterscheiden und auf deren einzelne homotattische Bereiche die Modelle für die homogene Oberfläche anwendbar sind. ( Siehe auch /36/)

Auf der Ebene dieses einfachen Modells können prinzipiell beliebige  $E_d(\theta)$ -Funktionen getestet werden.

Weitaus konkreter sind jedoch Ansätze für die Desorptionsrate, die von vornherein die laterale Wechselwirkung der Adteilchen in die Überlegung mit einbeziehen. Bei diesen Ansätzen wird von einer Paarwechselwirkung der Adteilchen ausgegangen und unter Zuhilfenahme der statistischen Thermodynamik ein Modell für die Desorptionsrate entwickelt (/37/, /38/). King geht dabei von der differentiellen Adsorptionswärme aus, die mittels der quasichemischen Approximation (QCA) (/36/, /39/) abgeleitet werden kann. (Die QCA wird im Abschnitt 4.3.2 etwas ausführlicher diskutiert). Der Desorptionsratenansatz lautet dann für nichtassoziative Desorption nach /37/ ( $E_a = 0$ )

$$\frac{r_d}{n_m} = -k_d^{(1)} \theta \exp(-E_d(\theta)/RT) \quad (59)$$

$$\text{und } E_d(\theta) = E_d^0 - \frac{1}{2}zw \left( 1 - \underbrace{\frac{1 - 2\theta}{\sqrt{1 - 4\theta(1-\theta)(1 - \exp(-w/RT))}}}_{Q(\theta)} \right) \quad (60)$$

Dabei ist  $z$  die Anzahl nächster Nachbarplätze und  $w$  die Paarwechselwirkungsenergie. Für eine Desorption nach 2. Ordnung lautet die differentielle Adsorptionsenergie

$$E_d(\theta) = E_d^0 - zwQ(\theta) \quad (61)$$

Für die Desorptionsrate gilt dann

$$\frac{r_d}{n_m} = -k_d^{(2)} \theta_{AA} \exp(-E_d(\theta)/RT) \quad (62)$$

$$\theta_{AA} = \frac{n_{AA}}{n_m} = \frac{z}{4} (\theta - \frac{2\theta(1-\theta)}{\sqrt{1 - 4\theta(1-\theta)(1-\exp(-w/RT))}} + 1) \quad (63)$$

$\theta_{AA}$  ist dabei die relative Anzahl nächster Nachbarpaare. King nahm an (/6/), daß neben der Gültigkeit der im Rahmen der QCA erforderlichen Voraussetzungen, die Verteilung der Adteilchen auf die Plätze stets dem thermodynamischen Gleichgewicht entspricht, und daß im Falle assoziativer Desorption nur besetzte nächste Nachbarpaare desorbieren können.

Die zu Gleichung (59) bzw. Gleichung (60) gehörende kinetische Gleichung für die Adsorption muß eine derartige funktionale Gestalt besitzen, daß im Gleichgewicht die Adsorptionsisotherme der QCA erhalten wird. Dies ist prinzipiell dadurch möglich, daß man, ausgehend von der für das Gleichgewicht geltenden Beziehung

$$-r_d = r_a = \frac{p_{eq}}{\sqrt{2\pi mkT}} s$$

den Haftkoeffizienten als Funktion von  $\theta$  und  $T$  berechnet.

$$s(\theta, T) = -r_d \sqrt{2\pi mkT} / p_{eq}(\theta, T) \quad (64)$$

Setzt man für  $r_d$  die obige Gleichung (59) oder (60) für die Desorptionsrate ein, und verwendet für  $p_{eq}$  die Adsorptionsisotherme der QCA (siehe Abschnitt 4.3.2), so ist auch bei diesem Modell eine Bilanzgleichung für die Desorption im Übergangsbereich einfach zu formulieren. Da

jedoch die Struktur dieser Gleichung dann sehr unübersichtlich wird, und da bei der Diskussion der experimentellen Ergebnisse das QCA-Modell nur im Zusammenhang mit der Gleichgewichtsdesorption verwendet wird, soll auf eine explizite Darstellung verzichtet werden.

Die Verwendung der QCA in Hinblick auf Desorptionsprozesse ist lehrreich in zweierlei Hinsicht. Unter Verwendung eines einfachen physikalischen Modells, welches noch eine geschlossene analytische Behandlung erlaubt, ist es einerseits möglich, Spektren zu gewinnen (/37/,/38/), die nur aufgrund einer einfachen Wechselwirkung zwischen nächsten Nachbarn zwei Maxima aufweisen (oder analog eine Stufe in der differentiellen Adsorptionsenergie), andererseits ist es auch offensichtlich, daß Gleichung (62) nicht mehr die einfache Form einer Arrhenius-Gleichung zeigt. Man erkennt, daß eine Aufspaltung in den sogenannten präexponentiellen Faktor und den eigentlich temperaturabhängigen Exponentialfaktor nur noch im Grenzfall kleiner Wechselwirkungsenergien und kleiner Belegungen möglich sein wird.

#### 4.2.4 Einige Anmerkungen zu den präexponentiellen Faktoren

##### Theorie des Übergangskomplexes

In den bisher präsentierten Modellen wurde eine Arrheniusform der Geschwindigkeitskonstanten  $k_d$  für die Desorption angenommen.

$$k_d = k_d^{(0)} \exp(-E_d/RT) \quad (65)$$

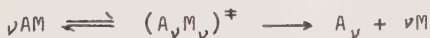
Mit der Beziehung

$$r_d = k_d n_a^{\nu} \quad (66)$$

wird die Dimension von  $k_d$  festgelegt. Für eine Desorption 1. Ordnung gilt  $[k_{d,n}] = s^{-1}$ , für eine Desorption 2. Ordnung  $[k_{d,n}] = m^2(\text{Teilchen } s)^{-1}$ .

Eine Möglichkeit, den präexponentiellen Faktor  $k_{d,n}^{(0)}$  genauer zu quantifizieren, bietet die Theorie des Übergangszustandes (/40/). Eine ihrer zentralen Grundannahmen ist die Existenz eines aktivierten Übergangskomplexes, der sich im Gleichgewicht mit den Reaktanten befindet. Um eine Verwechslung mit dem weiter oben diskutierten Precursorzustand zu vermeiden, sind die Größen, die sich auf den Übergangszustand beziehen, mit "\*" indiziert.

Betrachtet man folgende Reaktion



so kann man im Rahmen der Theorie des Übergangszustandes die Konzentration der aktivierten Komplexe  $(A_\nu M_\nu)^*$  ermitteln, wenn man annimmt, daß thermodynamisches Gleichgewicht zwischen aktivierten und adsorbierten (AM) Komplexen existiert. Dann müssen die chemischen Potentiale des aktivierten und des adsorbierten Komplexes übereinstimmen.

$$\nu \mu_{AM} = \mu_{(A, M, \nu)}^\ddagger$$

bzw.

$$-kT \nu \left( \frac{\partial \ln Z_a}{\partial N_a} \right)_{T,A} = -kT \left( \frac{\partial \ln Z_d^\ddagger}{\partial N_d^\ddagger} \right)_{T,A} \quad (67)$$

wo  $N_a$  bzw.  $N_d^\ddagger$  die Anzahl der adsorbierten bzw. aktivierten Komplexe und  $Z_a$ ,  $Z_d^\ddagger$  die entsprechenden Systemzustandssummen darstellen.

Nur für wechselwirkungsfreie Systeme, d.h. wenn

$$Z_d^\ddagger = \frac{z_d^\ddagger N_d^\ddagger}{N_d^\ddagger!} \quad \text{und} \quad Z_a = \frac{z_a N_a}{N_a!}$$

( $z_a$ ,  $z_d^\ddagger$  sind die entsprechenden molekularen Zustandssummen) ist, läßt sich das Konzept der Theorie der Reaktionsraten sinnvoll auf den Desorptionsprozeß übertragen. Dies ist jedoch praktisch nur für Belegungen  $\theta \ll 1$  der Fall

Der präexponentielle Faktor für die Desorption lautet dann

$$k_{d,n}^{(0)} = \alpha_d \frac{kT}{h} \frac{\tilde{z}_d^\ddagger / A}{\tilde{z}_a^\ddagger / A} \quad (68)$$

In  $\tilde{z}_d^\ddagger$  ist der Freiheitsgrad der Bewegung entlang der Reaktionskoordinaten bereits nicht mehr enthalten. In den Zustandssummen  $\tilde{z}_d^\ddagger$ ,  $\tilde{z}_a^\ddagger$  sind die Energien in Bezug auf einen gemeinsamen Nullpunkt ebenfalls bereits eliminiert.

Für lokalisierte immobile Adsorption läßt sich  $Z_a$  angeben (/36/)

$$Z_a = \frac{B!}{N_a!(B - N_a)!} q_a^{N_a} \quad (69)$$

Dabei bedeutet B die Zahl der Adsorptionsplätze und  $q_a$  die Zustandssumme eines Teilchens im Adsorptionsplatz. Das Adsorbens wird dabei als inerte Unterlage verstanden, welche ohne Veränderung ihrer inneren Eigenschaften nur eine beschränkte Anzahl von Adsorptionsplätzen zur Verfügung stellt. Betrachtet man den Grenzfall  $N_a \ll B$ , dann folgt aus Gleichung (69)

$$Z_a \approx \frac{(B q_a)^{N_a}}{N_a!} \quad \text{und} \quad z_a = B q_a$$

Dann wird  $k_{d,n}$  zu

$$k_{d,n}^{(e)} = \kappa_d \frac{kT}{h} \frac{\tilde{z}_d^{\sim}/A}{\tilde{q}_a^{\sim} v_n^{\sim} v_m^{\sim}}$$

Den sogenannten Transmissionskoeffizienten  $\kappa_d$  findet man nicht in allen Darstellungen der Reaktionsratentheorie in Zusammenhang mit Adsorptions- bzw. Desorptionsraten (z.B. /36/). In anderen Arbeiten (/5/, /41/) wird eine Temperatur- von  $\kappa_d$  als Hauptursache für mögliche Fehlerquellen bei der Auswertung betrachtet.

Wendet man die Reaktionsratentheorie auf den Adsorptionsprozeß an, dann gilt in Analogie zu /36/ im Grenzfall kleiner Belegung für den Haftkoeffizienten  $s_0$

$$r_a = \frac{p}{\sqrt{2\pi m k T}} s_0$$

$$s_0 = \alpha_a \frac{h^2}{\sqrt{2\pi m k T}} \frac{\tilde{z}_a^*/A}{\tilde{z}_{g,i} q_M} \exp(-E_a/RT) \quad (70)$$

$\tilde{z}_{g,i}$  ist die Zustandssumme der inneren Bewegung eines Gasteilchens und  $q_M$  die Zustandssumme für einen einzelnen unbesetzten Adsorptionsplatz. Nimmt man an, daß der Übergangskomplex noch zwei Freiheitsgrade der Translation und die gleichen inneren Freiheitsgrade wie das Gasteilchen besitzt

$$\tilde{z}_a^*/A = \tilde{z}_{g,i} \frac{2\pi m k T}{h^2} q_M$$

dann wird für nichtaktivierte Adsorption der Anfangshaftkoeffizient zu

$$s_0 = \alpha_a$$

#### Numerische Beispiele

Im System Ni/H<sub>2</sub> ist die Zahl der Adsorptionsplätze pro Flächeneinheit  $n_m \approx 0,9 \cdot 10^{15}$  Moleküle H<sub>2</sub> cm<sup>-2</sup>. Für den Übergangszustand kann die molekulare Zustandssumme pro Flächeneinheit für folgende Grenzfälle abgeschätzt werden ( $\theta^* \ll 1$ ,  $q_M = 1$  (inerte Unterlage))

$$\tilde{z}_d^*/A = \tilde{z}_a^*/A = \begin{cases} \frac{2\pi m_{H_2} k T}{h^2} \tilde{z}_{i,mobil} \\ n_m^* \tilde{z}_{i,immobil} \end{cases} \approx \begin{cases} \frac{2\pi m_{H_2} k T}{h^2} \tilde{z}_{i,g} \\ n_m \end{cases} \quad (71)$$

Der immobile Grenzfall wird in der sogenannten Hochfre-

quenznäherung betrachtet ( $\tilde{z}_{i, \text{immobil}} \approx 1$ )

Für den adsorbierten Komplex gilt ( $\theta \ll 1$ ) im Grenzfall  $\tilde{q}_a = 1$

$$\frac{\tilde{z}_a^2}{A^2} = \left\{ \begin{array}{l} \left( \frac{2\pi m_H kT}{h^2} \right)^2 \tilde{q}_a^2 \\ n_m^2 \tilde{q}_a^2 \end{array} \right. \approx \left\{ \begin{array}{l} \left( \frac{2\pi m_H kT}{h^2} \right)^2 \\ n_m^2 \end{array} \right. \quad (72)$$

Für nichtaktivierte Adsorption und  $T = 300K$  sind in Tab.1 unter der Annahme  $\chi_a = \chi_d = 1$  Zahlenbeispiele dargestellt. Dabei ist die Kombination zwischen einem mobilen Adsorptionszustand und einem immobilen Übergangszustand nur mathematisch zu verstehen.

| Übergangs<br>zustand \ Adsorptions<br>zustand                       | immobil               | mobil               |
|---------------------------------------------------------------------|-----------------------|---------------------|
| $k_d^{(o)}$ /Moleküle <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> cm <sup>2</sup> | $6,9 \cdot 10^{-3}$   | $1,5 \cdot 10^{-1}$ |
| immobil                                                             |                       |                     |
| $s_o$                                                               | $4,6 \cdot 10^{-2}$   | 1                   |
| $k_d^{(o)}$                                                         | $(5,8 \cdot 10^{-5},$ | $1,3 \cdot 10^{-3}$ |
| mobil                                                               |                       |                     |
| $s_o$                                                               | $(4,6 \cdot 10^{-2})$ | 1                   |

Tab.1: Ratenkonstanten für die Adsorption und Desorption

# Kombination kinetischer Betrachtungen mit Gleichgewichtseigenschaften

Für eine quantitative Berechnung der Ratenkonstanten ist es erforderlich, Annahmen über die Eigenschaften des aktivierten Komplexes und des adsorbierten Zustandes zu machen (Beweglichkeit, innere Freiheitsgrade). Auch sind die sogenannten Transmissionskoeffizienten  $\kappa_{a,d}$  auf der Ebene der Theorie des Übergangszustandes unbekannte Größen. Deshalb kombinieren Madix et al. Adsorptions- und Gleichgewichtsmessungen mit der Theorie des Übergangszustandes, um quantitativ richtige Vorhersagen über den präexponentiellen Faktor der Desorption zu erhalten (/42/). An einer auf diese Art und Weise gewonnenen Bestätigung für die Anwendbarkeit der Theorie des Übergangszustandes sind jedoch Zweifel erlaubt.

Das von Madix et al. formulierte Resultat für  $k_{d,n}^{(0)}$  lautet im Grenzfall  $\theta \ll 1$  (um Komplikationen mit der Adsorbat-Adsorbat-Wechselwirkung zu vermeiden)

$$k_{d,n}^{(0)} = \kappa_a \frac{(z_{2dim}/A) \tilde{z}_{i,q} \tilde{q}_m^2}{\tilde{z}_a^2/A^2} \frac{kT}{h} \quad (73)$$

Unter der Annahme  $z_d^* = z_a^*$  folgt die Gleichheit der Transmissionskoeffizienten  $\kappa_d = \kappa_a$  aus Gründen der Mikroreversibilität. Gleichung (73) läßt sich jedoch auch aus einfachen Gleichgewichtsbetrachtungen ableiten.

Im Gleichgewicht gilt für nichtaktivierte Adsorption und  $\theta \ll 1$

$$\frac{p}{\sqrt{2\pi m k T}} = \left(\frac{kT}{2\pi m}\right)^{1/2} n_g s_o = k_{d,n}^{(o)} n_a^2 \exp(-E_d/RT)$$

Aus der statistischen Mechanik folgt

$$\frac{n_g}{n_a^2} = \frac{(\tilde{z}_g/V) \tilde{q}_M^2}{\tilde{z}_a^2/A^2} \exp(-E_d/RT) \quad (74)$$

Beide Resultate lassen sich folgendermaßen kombinieren

$$k_{d,n}^{(o)} = \left(\frac{kT}{2\pi m}\right)^{1/2} s_o \frac{(\tilde{z}_g/V) \tilde{q}_M^2}{\tilde{z}_a^2/A^2}$$

mit  $\tilde{z}_g/V = (2\pi m k T)^{3/2} \tilde{z}_{i,g}/h^3$  folgt dann

$$k_{d,n}^{(o)} = \frac{kT}{h} \frac{2\pi m k T}{h^2} z_{i,g} s_o \frac{\tilde{q}_M^2}{\tilde{z}_a^2/A^2} \quad (75)$$

In der zitierten Arbeit wird  $s_o$  mit  $\alpha_a$  gleichgesetzt. Dann ist Gleichung (73) mit Gleichung (75) identisch. Da sowohl  $\tilde{q}_M^2/(\tilde{z}_a^2/A^2)$  als auch  $s_o$  als experimentell bestimmbare Größen in Gleichung (75) eingesetzt werden, ist eine Übereinstimmung der numerischen "theoretischen" Resultate mit den experimentell bestimmten  $k_d$ -Werten nichts anderes als eine Bestätigung der Anwendbarkeit von Gleichgewichtsbetrachtungen auf die Adsorption. Zur Ableitung von Gleichung (75) war die Existenz eines Übergangszustandes nicht notwendig.

Neben prinzipiellen Betrachtungen über die Anwendbarkeit der Theorie des Übergangszustandes auf Adsorptions- und Desorptionsprozesse bleiben zwei wesentliche Terme in den auftretenden Ratenkonstanten unbestimmt. Diese sind der Trans-

missionskoeffizient und die Zustandssumme des Übergangskomplexes. "The application of absolute-rate theory to adsorption and desorption problems is disappointing overall. ... If mathematical agreement is attained, the desired information about mechanism is missing." (/36/ S.218)

Die in Tab.1 berechneten Zahlenbeispiele geben somit nur Aufschluß über die zu erwartende Größenordnung der auftretenden Ratenkonstanten.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wird auf eine Diskussion theoretisch fundierterer Modelle für den Desorptions- und Adsorptionsprozeß verzichtet. Dies hat im wesentlichen zwei Gründe:

- a) die Modelle sind in ihrer Anwendbarkeit beschränkt (z.B. Physisorption bei sehr tiefen Temperaturen, Desorptionsprozesse 1.Ordnung)
- b) die mathematische Struktur der Ratengleichungen ist für eine Simulation von TD-Spektren zu komplex und enthält zu viele unzugängliche Parameter (z.B. bzgl. der Potentialfunktion).

### 4.3 Gleichgewichtsdesorption

#### 4.3.1 Adsorption vom Langmuirtyp

##### a) Ein Zustand

Die Isotherme  $p_{eq}(\theta, T)$  für lokalisierte immobile Adsorption unter Vernachlässigung der Adsorbat-Adsorbat-Wechselwirkung lautet (z.B. /36/) im Falle dissoziativer Adsorption

$$p_{eq} = \frac{1}{b(T)} \left( \frac{\theta}{1 - \theta} \right)^2 \quad (76)$$

$$\text{mit } \frac{1}{b(T)} = \left( \frac{2\pi m}{h^2} \right)^{3/2} \frac{(kT)^{5/2} \tilde{z}_{i,g}}{\tilde{q}_a^2} \exp(U'_0/kT) = \frac{\exp(U'_0/kT)}{b_0(T)} \quad (78)$$

$$U'_0 = 2U_0 + D$$

$U_0 (< 0)$  ist die Energie im Potentialminimum für ein adsorbiertes Teilchen und  $D$  ist die Dissoziationsenergie für ein Molekül. Für  $\tilde{z}_{i,g}$  kann im Falle der dissoziativen Adsorption von  $H_2$  im Temperaturbereich der Desorption  $\tilde{z}_{i,g} = T/\nu_{rot}$  gesetzt werden ( $\nu_{rot} \approx 88K$ , /43/). Im Falle vollständig immobiler Adsorption besteht  $\tilde{q}_a$  nur aus Schwingungsanteilen des H-Atoms im Potentialtopf des Adsorptionsplatzes. Man kann zwei Grenzfälle unterscheiden

$$\begin{array}{ll} \text{a) } kT \ll h\nu_{x,y,z} & q_a \approx 1 \text{ (Hochfrequenznäher. Nullpkts-Energien abgespaltet)} \\ \text{b) } kT \gg h\nu_{x,y,z} & q_a \propto T^3 \text{ (klass. Approx.)} \end{array}$$

Für die Temperaturabhängigkeit des Präfaktors erhält man dann in den beiden Grenzfällen

$$a) 1/b_0 \propto T^{7/2}$$

$$b) 1/b_0 \propto T^{-5/2}$$

Da  $1/b_0$  bis auf Eichfaktoren den Präfaktor für die Gleichgewichtsdesorption darstellt und wegen Gleichung (14) der gemessene Druck proportional zu  $1/\sqrt{T}$  ist, variiert die Temperaturabhängigkeit des für die Messung relevanten Präfaktors von  $T^3$  bis  $T^{-3}$ .

Für  $T = 300\text{K}$  und den Grenzfall a) erhält man

$$1/b_0(300\text{K}) = 3,91 \cdot 10^{10} \text{Pa}$$

Da wegen Gleichung (12) und Gleichung (35) für  $T = 300\text{K}$  für  $d\theta/dt$  geschrieben werden kann

$$d\theta/dt = S_{\text{eff}} P_{\text{eq}} / k T A n_m$$

folgt mit  $A n_m = 1,3 \cdot 10^{17}$  und  $S_{\text{eff}}/k T_0 = 3 \cdot 10^{17} (\text{Pas})^{-1}$

$$\frac{d\theta}{dt} = 2,2 \cdot 10^{10} \left( \frac{\theta}{1 - \theta} \right)^2 \exp(U/kT) \text{ s}^{-1} \quad (79)$$

Dies wird in Abschnitt 5 mit dem experimentell ermittelten Wert verglichen. ( $U = U'_0 + 3h(\nu_x + \nu_y + \nu_z)$ )

b) Zwei Zustände

Nimmt man eine a-priori-Heterogenität der Oberfläche derart an, daß zwei verschiedene Adsorptionszustände existieren, die sich miteinander (über die Gasphase) im Gleichgewicht befinden, so gilt

$$b_i p = \frac{\theta_i^2}{(1 - \theta_i)^2} \quad \text{mit} \quad \theta_i = \frac{n_{a,i}}{n_{m,i}} = \frac{\sqrt{b_i p}}{1 + \sqrt{b_i p}} \quad (80)$$

definiert man

$$\theta = \frac{n_{a,1} + n_{a,2}}{n_{m,1} + n_{m,2}} = \frac{n_a}{n_m}$$

so läßt sich  $\theta$  durch die  $\theta_i$  ausdrücken

$$\theta = \theta_1 \frac{1}{(1 + n_{m,2}/n_{m,1})} + \theta_2 \frac{1}{(1 + n_{m,1}/n_{m,2})} \quad (81)$$

Setzt man Gleichung (80) in Gleichung (81) ein, so läßt sich letztere nach  $p$  auflösen. Für den Fall  $n_{m,1} = n_{m,2}$  erhält man

$$p_{eq}(\theta, T) = \left\{ \frac{B + \sqrt{B^2 - 16(\theta - 1)\theta b_1 b_2}}{4 b_1 b_2 (1 - \theta)} \right\}^2 \quad (82)$$

mit  $B = (b_1 + b_2)(2\theta - 1)$

Zur Herleitung wurde die negative Wurzel der in  $p$  quadrat. Gleichung weggelassen. Für  $b_1 = b_2$  folgt aus Gleichung (82) wieder die einfache Adsorptionsisotherme (78). Gleichung (82) ist der Grenzfall von Gleichung (39) ( $\phi \gg 1$  und zwei Zustände) und ist mathematisch leichter zu bearbeiten.

Im Rahmen dieses einfachen Modells läßt sich eine differentielle Adsorptionsenergie  $E$  explizit berechnen. Diese ist bei  $T = 0K$  mit der differentiellen Adsorptionswärme identisch.

$$U_{\text{gesamt}} = U_1 n_{a,1} + U_2 n_{a,2} \quad (83)$$

Für  $n_{m,1} = n_{m,2}$  gilt mit Hilfe von Gleichung (81)

$$\frac{U_{\text{gesamt}}}{n_{m,1} + n_{m,2}} = \frac{1}{2} U_1 \theta_1 + \frac{1}{2} U_2 \theta_2$$

Die differentielle Adsorptionsenergie ist definiert durch

$$-E = \frac{\partial U_{\text{gesamt}}}{\partial n_a} = \frac{1}{2} \left( U_1 \frac{\partial \theta_1}{\partial \theta} + U_2 \frac{\partial \theta_2}{\partial \theta} \right) \quad (84)$$

Führt man die Differentiation aus, so erhält man

$$E = -U_1 + (U_1 - U_2) \frac{1}{1 + \sqrt{\frac{b_1}{b_2}} \left( \frac{1 + \sqrt{b_2 p}}{1 + \sqrt{b_1 p}} \right)^2} \quad (85)$$

Ein für die Interpretation von Gleichgewichtsspektren erforderlicher Parametersatz  $b_1, b_2$  liefert also auch eine Aussage über die Belegungsabhängigkeit der differentiellen Adsorptionswärme, wie sie z.B. kalorimetrisch gewonnen werden kann. Dabei spielt es keine Rolle, ob die Adsorption ein aktivierter Prozeß ist oder nicht (es kommt nur auf die Differenz  $E_d - E_a$  an). Da Gleichgewichtsdesorptionsmessungen nur Gleichgewichtsparameter enthalten, können (müssen) ihre quantitativen Resultate direkt mit echten Gleichgewichtsmessungen verglichen werden.

c) Zustände kontinuierlich verteilt

Im Falle dissoziativer Adsorption gilt dann in Analogie zu Gleichungen (80) und (81)

$$\theta = \sum_i \alpha_i \frac{\sqrt{b_i p}}{1 + \sqrt{b_i p}} \quad (86)$$

$$\text{mit } \theta = \sum_i \alpha_i \theta_i \quad \text{und} \quad \alpha_i = \frac{n_{m,i}}{n_m}$$

Ist die Anzahl der Plätze als Funktion der Adsorptionsenergie  $U$  kontinuierlich verteilt und ist  $g(U)dU$  die Anzahl der Adsorptionsplätze pro Flächeneinheit im Energieintervall  $(U, dU)$ , dividiert durch die Anzahl der in einer Monoschicht adsorbierten Teilchen, so gilt

$$\int g(U) dU = 1 \hat{=} \sum_i \alpha_i \quad (87)$$

Die Belegung  $\theta$  ergibt sich dann zu (siehe z.B./35b/)

$$\theta = \int \frac{\sqrt{b(U, T) p}}{1 + \sqrt{b(U, T) p}} g(U) dU \quad (88)$$

Im Falle nichtdissoziativer Adsorption (in Gl.(88) würde die Potenz  $1/2$  nicht auftreten) erhält man für  $g(U) = C$  und  $b(U, T) = b(T)$  im mittleren Belegungsbereich die sogenannte Temkin-Isotherme (z.B./35/, /36/).

Nimmt man die Gültigkeit der genannten Voraussetzungen auch für die Auswertung der Gleichung (88) an ( $g(U) = C$  und  $b$  für alle Energien  $U$  gleich), so kann man Gleichung (88) unter Berücksichtigung von  $b = b_0 \exp(U/RT)$  folgender-

maßen geschrieben werden

$$\theta = C \int_{U_{\min}}^{U_{\max}} \frac{\sqrt{b_0 p} \exp(U/2RT)}{1 + \sqrt{b_0 p} \exp(U/2RT)} dU \quad (89)$$

Die Normierungsbedingung lautet

$$C(U_{\max} - U_{\min}) = 1 = C\Delta U$$

Gleichung (89) läßt sich elementar integrieren und nach p auflösen.

$$p = \frac{1}{b_0} \left\{ \frac{\exp(-\theta \Delta U/2RT) - 1}{\exp(-U_{\max}/2RT) - \exp(-(U + \Delta U)/2RT)} \right\}^2 \quad (90)$$

Im Grenzfall  $0 < -\Delta U/2RT \ll 1$  erhält man

$$p = \frac{1}{b_0} \frac{\theta^2}{(1 - \theta)^2} \exp(U_{\max}/RT)$$

Dies ist wieder die normale Langmuir-Adsorptionsisotherme.

Die für das in b) diskutierte Modell richtige Dichtefunktion lautet

$$-g(U) = \frac{1}{2}(\delta(U_1 - U) + \delta(U_2 - U))$$

( $\delta(x)$  ist die sogenannte  $\delta$ -Distribution). Die Integration geht dann über in eine Summe.

Die in c) beschriebene Methode kann bei geeigneter Wahl von  $g(U)$  auch der Einfluß einer komplizierteren a-priori-Heterogenität von Oberflächen auf die Adsorptionsisotherme beschreiben. Für eine kompliziertere Struktur der Funktion  $g(U)$  und eine Abhängigkeit von  $b_0$  von  $U$  ist ein einfaches Resultat, das unmittelbar am Experiment geprüft werden kann, jedoch nicht mehr zu erwarten.

In Abb.18 sind die diskutierten Funktionen  $g$  dargestellt. Punktiert eingezeichnet ist auch eine beliebige Verteilungsfunktion, die für zwei Energien  $U$  ein Maximum aufweist.

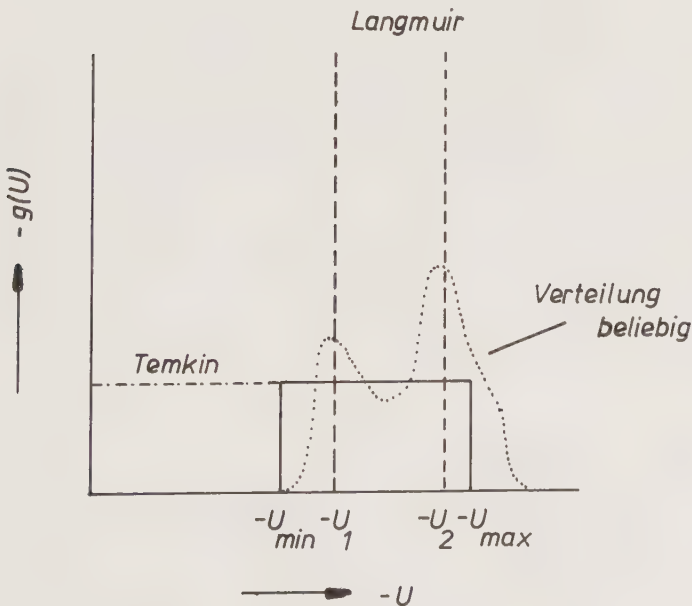


Abb.19: Darstellung der Verteilungsfunktion  $g$  für die verschiedenen diskutierten Modelle

#### 4.3.2 Adsorbat-Adsorbat-Wechselwirkung

Bereits bei der Diskussion der kinetischen Ansätze für die Desorptionsrate wurde die laterale Wechselwirkung der Adteilchen im Rahmen der quasichemischen Approximation diskutiert. Die quasichemische Approximation erlaubt eine einfache statistische Behandlung von Wechselwirkungen zwischen nächsten Nachbarn im zweidimensionalen Gitter (z.B. /36/, /39/). Da die QCA noch die Formulierung eines expliziten Resultates für die Adsorptionsisotherme erlaubt, soll sie im folgenden genauer untersucht werden.

Ausgangspunkt ist eine zweidimensionale Anordnung von Adsorptionsplätzen, die von jeweils  $z$  Nachbarplätzen umgeben sind. Diese Plätze sind entweder einfach besetzt oder unbesetzt. Nur die nächsten Nachbarn liefern einen Beitrag zur Wechselwirkungsenergie. Während im Rahmen der Bragg-Williams Approximation die einzelnen adsorbierten Teilchen als unabhängig voneinander betrachtet werden und erst nachträglich die Anzahl der besetzten Nachbarplätze gezählt wird, geht man bei der QCA von vornherein von Paarplätzen aus, die entweder beide besetzt, halb besetzt oder unbesetzt sind. Überträgt man die in der Literatur (/36/, /39/) für nicht-dissoziative Adsorption abgeleiteten Beziehungen auf dissoziative Adsorption, so erhält man für die Adsorptionsisotherme folgende Beziehung

$$p_{eq}^{QCA} = p_{eq}^L \left( \frac{2 - 2\theta}{\beta + 1 - 2\theta} \right)^{2z} \quad (91)$$

$$\text{mit} \quad \beta = \sqrt{1 - 4\theta(1 - \theta)(1 - \exp(-w/kT))}$$

$p_{eq}^L$  ist der Gleichgewichtsdruck der sich gemäß Gleichung (76) im Rahmen des Langmuirmodells ergibt.  $w$  ist die Wechselwirkungsenergie pro Paar. Der Fall  $w > 0$  entspricht repulsiver,  $w < 0$  attraktiver Wechselwirkung.

Im Grenzfall  $w/kT \rightarrow 0$  ergibt sich in konsequenter Näherung die Bragg-Williams-Adsorptionsisotherme. Sie lautet

$$p_{eq}^{BWA} = p_{eq}^L \exp(2z\theta w/kT) \quad (92)$$

Die Bragg-Williams-Isotherme korrespondiert zu der auf kinetischem Weg abgeleiteten Isothermen (vgl. Gl.(58)), wenn die Aktivierungsenergie für die Desorption linear von der Belegung abhängt.

Die differentielle Adsorptionsenergie im Rahmen der QCA ergibt sich zu

$$E^{QCA} = -U_0 - zw\left(1 - \frac{1 - 2\theta}{\beta}\right)$$

Im Grenzfall  $w/kT \rightarrow 0$  ( $\beta \rightarrow 1$ ) ergibt sich die differentielle Adsorptionsenergie der Bragg-Williams-Approximation.

$$E^{BWA} = -U_0 - 2zw\theta$$

Im Grenzfall  $w/kT \rightarrow +\infty$  gilt für

$$\theta < 0,5 \quad E^{QCA} = -U_0$$

$$\theta > 0,5 \quad E^{QCA} = -U_0 - 2zw$$

Dies besagt nichts anderes, als daß im Falle repulsiver Wechselwirkung im Grenzfall  $T \rightarrow 0$  bis zur halben Belegung nächste Nachbarplätze nicht besetzt werden (kein Inselwachstum).

Die Hinzunahme von Adsorbat-Adsorbat-Wechselwirkung gestattet es, Phasenübergänge im ebenen Gitter zu beschreiben. Im Falle attraktiver Wechselwirkung können unterhalb einer kritischen Temperatur zwei Phasen auftreten (Inselwachstum), und im Falle repulsiver Wechselwirkung neigen die Adteilchen dazu, voneinander entfernte Adsorptionsplätze zu besetzen (Ordnungs-Unordnungs-Übergang). (Im Rahmen der QCA ist es jedoch nur möglich, einen Phasenübergang für den Fall der attraktiven Wechselwirkung zu beschreiben /39/).

Als kritische Temperatur für ein quadratisches Gitter erhält man exakt

$$w/kT_c = 1,76 \quad (\text{im Rahmen der QCA } w/kT_c = -1,38)$$

für ein hexagonales Gitter

$$w/kT_c \approx 0,89 \quad (\text{QCA } w/kT_c \approx 0,81)$$

Aus LEED-Untersuchungen finden Christmann et al. im System Ni(111)/H<sub>2</sub> einen Ordnungs-Unordnungs-Phasenübergang mit einer kritischen Temperatur  $T_c \approx 270\text{K}$ . (/44/,/45/,/46/) Legt man die obige Formel für die kritische Temperatur im quadratischen Gitter zugrunde, so ergibt sich  $w/k \approx 475\text{K}$ , bzw.  $w \approx 4\text{kJmol}^{-1}$ . Dieser Wert stimmt nach Christmann et al. gut überein mit der aus den TD-Spektren bestimmten Differenz der Desorptionsenergien des  $\beta_1$ - und  $\beta_2$ -Zustandes von ebenfalls  $4 - 8\text{kJmol}^{-1}$ .

Da für  $z = 4$  der Unterschied der differentiellen Adsorptionsenergie für  $\theta = 0$  und  $\theta = 1$   $8w$  beträgt, müßte der energetische Unterschied der beiden Zustände weitaus größer sein und etwa  $32\text{kJmol}^{-1}$  betragen. Legt man hexagonale Symmetrie zugrunde, so würde sich immer noch ein  $\Delta E \approx 24\text{kJ/mol}$  ergeben. Es ist dann allerdings die Frage zu stellen, ob eine von den Autoren durchgeführte Redhead-Analyse der TD-Spektren überhaupt sinnvoll ist (siehe Abschnitt 4.4).

## 4.4 Auswerteverfahren

### 4.4.1 Grundlegende Bemerkungen

In den Abschnitten 4.2 und 4.3 wurden Modellgleichungen dargestellt, die es gestatten, den Desorptionsprozeß zu beschreiben. Jedes dieser Modelle enthält einen jeweils für dieses Modell charakteristischen Parametersatz. Ziel einer Auswertung von TD-Spektren ist es, die Kinetik des Desorptionsprozesses quantitativ beschreiben zu können. Die Auswertung von TD-Spektren findet auf zwei Ebenen statt.

- a) Wahl des kinetischen Modells (kinetische Gleichungen) und Prüfung der Realitätsangepaßtheit.
- b) Numerische Evaluation der im Modell enthaltenen Parameter.

Damit ist ein wesentliches Problem in der Auswertung von Desorptionsspektren angedeutet. Die meisten Auswerteverfahren sind nur anwendbar auf das zugrundeliegende kinetische Modell. Aus TD-Spektren gewonnene physikalische Parameter sind in den meisten Fällen indirekt ermittelte, modellabhängige Größen. So ist es bei der Diskussion der Spektren üblich, eine Verschiebung des Temperaturmaximums zu niedrigeren Temperaturen bei Erhöhung der Anfangsbelegung als Beweis für eine assoziative Desorption zu betrachten. Läßt man jedoch repulsive Wechselwirkung der Adteilchen zu, so kann dieser Temperaturverschiebungseffekt auch bei nicht-assoziativer Desorption auftreten.

Dies unterscheidet von vornherein TDS-Daten beispielsweise von kalorimetrischen Meßergebnissen. Überspitzt könnte man die aus der TDS gewonnenen Parameter als Interpretationsergebnisse bezeichnen und diese den Meßergebnissen gegenüberstellen, wie sie beispielsweise kalorimetrisch gewonnen

werden.

Ausgangspunkt der Überlegungen ist ein Ansatz für die Netto-desorptionsrate, der die in den vorigen beiden Abschnitten behandelten Modelle beinhaltet.

$$\frac{d\theta}{dt} = -k(\theta, T) \exp(-E(\theta, T)/RT) \quad (93)$$

Die Auswerteverfahren kann man dann wie folgt systematisieren, wobei die erlaubte Modellkomplexität von oben nach unten zunimmt. Es sind jeweils die Abschnitte angegeben, in denen die genauere Diskussion erfolgt.

Vereinfachung von Gl.(93)  
(Gl.(93)  $\rightarrow$  Gl.(47))  
Weitestgehende mathemat.  
Behandlung von Gl.(47)  
unter Verwendung eines  
einfachen  $T(t)$ -Verlaufes  
(linear, hyperbolisch)

Auswertung der Kenn-  
daten von Einzelspek-  
tren (Halbwertsbreite)  
(/10/, /47/, /48/, /49/)  
(Abschnitt 4.4.2)

Auswertung der Tempera-  
tur am Maximum vieler  
Spektren, die unter ver-  
schiedenen experiment.  
Bedingungen gewonnen  
wurden (Variation von  
 $\theta$ , Heizrate)  
(/1/, /2/, /4/)  
(Abschnitt 4.4.2)

Gleichung (47) ist wei-  
terhin Grundlage der  
Auswertung, jedoch  $T(t)$ -  
Verlauf beliebig

Auswertung von Einzel-  
spektren unter Verwen-  
dung des gesamten  $p(t)$ -,  
 $T(t)$ - und  $\theta(t)$ -Verlaufes  
(Integration)  
(Arrheniusauftr. /2/)  
(Abschnitt 4.4.3a)

Gleichung (93) ist Aus-  
gangspunkt. Jedoch Tem-  
peraturabhängigkeit nur  
durch Exponentialfaktor  
gegeben

Vergleichende Auswer-  
tung (isostere Desorp-  
tionswärmen) unter Ver-  
wendung des gesamten  
 $p, T, \theta$ -Verlaufes  
(/6/, /50/, /51/)  
(Abschnitt 4.4.3b)

Modell beliebig.  
Numerische Lösung der  
zugrundeliegenden  
Differentialgleichungen

Anpassung der berech-  
neten Kurven an die ge-  
messenen Spektren  
(/52/, /53/)  
(Abschnitt 4.4.4)

#### 4.4.2 Maxima- und Halbwertsbreitenanalyse

Eine Analyse von TD-Spektren, bei der vom Gesamtspektrum nur typische Kenndaten wie Temperaturlage des Maximums, Halbwertsbreite oder Symmetrieeigenschaft verwendet werden, erfordert eine möglichst einfache Form der Gleichung für die Nettodesorptionsrate. Dabei geht man zweckmäßigerweise aus von dem in Abschnitt 4.2.2 dargestellten einfachen kinetischen Ansatz und schränkt die Betrachtungen auf einen linearen Temperatur-Zeit-Verlauf ein.

$$\frac{r_d}{n_m} = - k_d^{(0)} \theta^\nu \exp(-E_d/RT) \quad (45)$$

$$r_a = \frac{p}{\sqrt{2\pi m k T}} s_o (1 - \theta)^\nu \quad (46)$$

$$T = T_o + \beta t$$

Dabei sollen  $k_d^{(0)}$ ,  $\nu$ ,  $E_d$  unabhängig von der Belegung und der Temperatur sein. Ferner ist zu bemerken, daß die Adsorption ein nichtaktivierter Prozeß sein soll.

##### a) Analyse der Maxima

In Abwesenheit von Readsorption gelten im Maximum  $T_p$  (Index p bezieht sich auf Peakmaximum) folgende einfache Beziehungen

$$\frac{E_d}{RT_p^2} = \begin{cases} \frac{k_d^{(0)}}{\beta} \exp(-E_d/RT_p) & \nu = 1 \\ \frac{2\theta_p k_d^{(0)}}{\beta} \exp(-E_d/RT_p) \approx \frac{\theta_p k_d^{(0)}}{\beta} \exp(-E_d/RT_p) & \nu = 2 \end{cases} \quad (94)$$

Diese von Redhead 1962 veröffentlichten Formeln (/2/) sind in vielen Fällen Ausgangspunkt einer Analyse von TDS-Daten (z.B./54/). Im Fall  $\nu = 1$  kann man so  $\ln(T_p^2/\beta)$  auftragen gegen  $1/T_p$  und erhält, falls Gleichung (94) erfüllt ist, eine Gerade, deren Steigung  $E_d/R$  ist. Redhead selbst weist darauf hin, daß eine Variation von  $\beta$  um wenigstens zwei Zehnerpotenzen erforderlich ist, um verlässliche Aussagen über  $E_d$  zu erhalten.

Im Gegensatz zur Desorption erster Ordnung verschiebt sich für eine Desorption 2. Ordnung bei konstantem  $\beta$   $T_p$  mit wachsender Belegung zu niedrigeren Temperaturen. Eine Auftragung von  $\ln(\theta_i T_p^2)$  gegen  $1/T_p$  ergibt wiederum eine Gerade mit Steigung  $E_d/R$ . Die Anfangsbelegung  $\theta_i$  (bzw.  $n_{a,i}$ ) kann (wenn man sie nicht von vornherein explizit kennt) über die Fläche des Desorptionssignals ermittelt werden. (Siehe Abschnitt 3). Ergibt die Auftragung eine Gerade, so wird dies als Beweis für die Richtigkeit des Modells angesehen.

Eine Erweiterung der Maximumanalyse auf eine lineare Abhängigkeit der Desorptionsenergie von der Belegung wurde von Dawson und Peng /55/ durchgeführt.

Um für den allgemeinen Fall ( $\varphi \neq 0$ ) ähnliche Beziehungen abzuleiten, geht man zweckmäßigerweise von Gleichung (47) aus

$$\frac{d\theta}{dt} = - \frac{k_d^{(e)} \theta^\nu \exp(-E_d/RT)}{1 + \varphi(1 - \theta)^\nu} \quad (47)$$

Differenziert man Gleichung (47) nach der Zeit und setzt  $d^2\theta/dt^2 = 0$ , so erhält man

$$\frac{E_d \theta}{RT_p^2} = \nu k_d^{(e)} \exp(-E_d/RT_p) \frac{\theta_p^\nu (1 - \theta_p)^{\nu-1}}{(1 + \varphi(1 - \theta_p))^2} + \frac{\theta_p^{\nu-1}}{1 + \varphi(1 - \theta_p)^\nu} \quad (95)$$

Im Falle  $\varphi = 0$  ist (95) mit (94) identisch. Im Fall  $\varphi \gg 1$  erhält man (/10/)

$$\frac{E_d \theta}{RT_p^2} = \frac{\nu k_d^{(e)}}{\varphi} \exp(-E_d/RT_p) \left( \frac{\theta_p^{\nu-1}}{(1 - \theta_p)^{\nu+1}} \right) \quad (96)$$

Die Auswertung von Gleichung (96) kann in analoger Weise erfolgen, wie von Gleichung (94). Eine Auftragung von  $\ln(T_p^2 \theta_p^{\nu-1}) - \ln(1 - \theta_p)^{\nu+1}$  gegen  $1/T_p$  ergibt eine Gerade mit Steigung  $E_d/R$ . Eine Behandlung von Gleichung (96) ist auch dann noch möglich, wenn die Adsorption ein aktivierter Prozeß ist.  $E_d$  ist dann zu ersetzen durch  $E_d - E_a$ .

Zwei wesentliche Merkmale unterscheiden die Fälle  $\varphi \neq 0$  und  $\varphi = 0$

Während für  $\varphi = 0$  die Lage des Maximums von der effektiven Pumpgeschwindigkeit des Vakuumsystems unabhängig ist, ist dies in Anwesenheit von Readsorption nicht mehr der Fall.

Im Fall  $\varphi = 0$  genügt es, für die Ermittlung von  $E_d$  die Belegung im Maximum in willkürlichen Einheiten zu kennen (bei einer Desorption 2. Ordnung). Im allgemeinen Fall  $\varphi \neq 0$  ist es stets erforderlich, die Belegung im Maximum relativ zur Vollbelegung zu kennen (für Desorption 1. und 2. Ordnung).

Diese beiden Merkmale sind ein wesentlicher Grund dafür, daß in Anwesenheit von Readsorption bei Messungen an Substraten, die bezüglich  $\varphi$  (wahre Fläche und Monoschichtaufnahme kapazität) eine nicht vermeidbare Streuung aufweisen, eine Auswertung gemäß Gleichung (95) mit großen Fehlern behaftet ist. Eine Streuung von  $\varphi$  läßt sich bei Filmen selbst unter Einhaltung möglichst identischer Herstellungs- und Temperbedingungen nie ganz umgehen.

Da der Temperaturbereich derartiger "Arrheniusauftragungen" recht klein ist ( $\Delta T_p / T_p \sim 0,1$ ) machen sich auftretende Fehler sehr stark bemerkbar.

Es ist deshalb wünschenswert, ein Verfahren zu entwickeln, welches gestattet, aus einem einzelnen Spektrum schnell die gewünschten Modellparameter zu ermitteln.

#### b) Halbwertsbreitenanalyse

Sowohl für  $\varphi = 0$  als auch für den Fall  $\varphi \gg 1$  existieren Veröffentlichungen, die die Halbwertsbreite für die Bestimmung von  $E_d$  verwenden. In diesen Arbeiten werden mittels numerischer Verfahren Beziehungen zwischen der normierten Halbwertsbreite  $\omega = (\Delta T / T_p)_{1/2}$  und der normierten Energie  $\varepsilon_p = E_d / RT_p$  hergestellt.

Chan et al. /48/ und Edwards /47/ haben für  $\varphi = 0$  empirische Formeln angegeben, die es gestatten, die Desorptionsenergie im Rahmen des einfachen Ansatzes (45) zu ermitteln. Zur Anwendung gelangte dieses Verfahren im System Ni(111)/H<sub>2</sub> /46/ und im System Rh(111)/H<sub>2</sub> /56/. Der Fall  $\varphi \gg 1$  (Gleichgewichtsesorption) wurde von Reaser theoretisch bearbeitet (/49/) und unter anderem im System Pd/H<sub>2</sub> zur Bestimmung von  $E_d$  verwendet (/55/). In diesem Falle ist eine empirische Beziehung nicht verfügbar (und auch nicht so leicht aufzustellen).

len) und die veröffentlichten Nomogramme sind für eine praktische Nutzung graphisch zu ungenau dargestellt.

Zusätzlich ist es von Interesse, eine derartige Analyse auch auf den Zwischenbereich  $0 < \varphi < \infty$  auszudehnen. Dies soll im folgenden versucht werden, wobei im Gegensatz zu den Arbeiten von Cvetanovic et al. und Rasser ein etwas anderer mathematischer Weg eingeschlagen wird.

Dazu wird Gleichung (47) mit Hilfe normierter Variablen umgeschrieben (in Analogie zu den genannten Autoren)

$$\tau = T/T_p \quad K = k_d^{(*)} T_p / \beta \quad \varepsilon_p = E_d / RT_p \quad (97)$$

Unter Berücksichtigung von  $T = T_0 + \beta t$  ergibt sich

$$\frac{d\theta}{d\tau} = - \frac{K \theta^\nu \exp(-\varepsilon_p / \tau)}{1 + \varphi(1 - \theta)^\nu} \quad (98)$$

Im Maximum der Desorption gilt

$$\left. \frac{d\theta}{d\tau} \right|_{\tau=1} = r_p = - \frac{K \theta_p^\nu \exp(-\varepsilon_p)}{1 + \varphi(1 - \theta_p)^\nu} \quad (99)$$

Setzt man  $r_p$  in die Maximumbedingung ( $d^2\theta/d\tau^2 = 0$ ) ein, so ergibt sich

$$r_p = - \frac{\varepsilon_p \theta_p}{\nu} \frac{1 + \varphi(1 - \theta_p)^\nu}{1 + \varphi(\theta_p(1 - \theta_p)^{\nu-1} + (1 - \theta_p)^\nu)} \quad (100)$$

Verknüpft man die beiden Beziehungen (99) und (100) mit Gleichung (98), so erhält man

$$\frac{d\theta}{d\tau} = - \frac{\theta^\nu}{1 + \varphi(1-\theta)^\nu} \exp(-\epsilon_p/\tau) \exp(\epsilon_p) \frac{\epsilon_p \theta_p}{\nu} \frac{1 + \varphi(1-\theta_p)^\nu}{\theta_p^\nu} \cdot \frac{1 + \varphi(1-\theta_p)^\nu}{1 + (\theta_p(1-\theta_p))^\nu - 1 + (1-\theta_p)^\nu} \quad (101)$$

Die normierten Spektren lauten

$$\frac{d\theta/d\tau}{(d\theta/d\tau)_{\tau=1}} = r = \frac{\theta^\nu}{1 + \varphi(1-\theta)^\nu} \frac{1 + \varphi(1-\theta_p)^\nu}{\theta_p^\nu} \exp(\epsilon_p) \exp(-\epsilon_p/\tau) \quad (102)$$

Aus Gleichung (101) ist ersichtlich, daß  $\theta_p$  nur eine Funktion der Anfangsbelegung  $\theta_i$ , der normierten Energie  $\epsilon_p$  und des Readsorptionsparameters  $\varphi$  ist.  $\theta_p$  läßt sich aus (101) durch elementare Integration ermitteln, und es gilt (die restlichen Terme sind mit F abgekürzt und werden später expliziert)

$$F \int_{\theta_i}^{\theta_p} \frac{1 + \varphi(1-\theta)^\nu}{\theta^\nu} d\theta = - \epsilon_p \exp(\epsilon_p) \underbrace{\int_0^1 \exp(-\epsilon_p/\tau) d\tau}_{E_2(\epsilon_p)} \quad (103)$$

mit der Abkürzung

$E_2(\epsilon_p)$  gilt

$$\begin{aligned} -I(\epsilon_p) &:= \epsilon_p \exp(\epsilon_p) E_2(\epsilon_p) \approx \\ &\approx \epsilon_p \left( 1 - \frac{\epsilon_p^2 + a_1 \epsilon_p + a_2}{\epsilon_p^2 + b_1 \epsilon_p + b_2} + \delta(\epsilon_p) \right) \end{aligned} \quad (104)$$

$$a_1 = 4,03640 \quad a_2 = 1,15198 \quad b_1 = 5,03637 \quad b_2 = 4,1916$$

Die Näherungsformel (104) für die Integralexponentialfunktion  $E_2(\epsilon_p)$  gilt im Bereich  $10 \leq \epsilon_p < \infty$  mit einer oberen Fehlerschranke  $\delta(\epsilon_p) < 1 \cdot 10^{-7}/57$ .

Für  $\nu = 1$  lautet Gleichung (103) explizit

$$\left\{ \ln \theta_p + \varphi(\ln \theta_p - \theta_p) - \ln \theta_i - \varphi(\ln \theta_i - \theta_i) \right\} F_1 = I(\epsilon_p)$$

$$F_1 = \frac{1 + \varphi}{(1 + \varphi(1 - \theta_p))^2} \quad (105a)$$

für  $\nu = 2$

$$-\frac{1}{\theta_p} + \varphi(\theta_p - 2 \ln \theta_p - \frac{1}{\theta_p}) + \frac{1}{\theta_i} - \varphi(\theta_i - 2 \ln \theta_i - \frac{1}{\theta_i}) F_2 = I(\epsilon_p)$$

$$F_2 = \frac{2\theta_p(1 + \varphi(1 - \theta_p))}{(1 + \varphi(1 - \theta_p))^2} \quad (105b)$$

Die beiden Gleichungen (105) gestatten es,  $\theta_p$  numerisch zu ermitteln für verschiedene Parameter  $\theta_i$ ,  $\varphi$  und  $\epsilon_p$ . Für den Fall  $\nu = 2$  wurde dies durchgeführt und eine numerische Lösung der Differentialgleichung (101) mittels eines Runge-Kutta-Verfahrens 4. Ordnung (Anhang) gewonnen. In dem im Anhang beschriebenen Programm wurde  $\theta_p$ ,  $\omega = (\Delta T/T_p)^{1/2}$  und ein sogenannter Asymmetrieparameter  $\alpha$  errechnet

$$\alpha = \frac{T_p - T_{1/2,u}}{T_{1/2,o} - T_p} \quad (106)$$

Dabei bedeutet  $T_{1/2,u(o)}$  die untere (obere) Temperatur, bei der  $r = 1/2$ . Ist das Profil der Desorptionslinie symmetrisch, so ist  $r = 1$ , eine Verbreiterung zu hohen (niedrigen) Temperaturen hin bewirkt  $\alpha < 1$  ( $\alpha > 1$ ).

In den Abb. 20 - 24 sind für verschiedene Parameter  $\varphi$  die normierten Energien als Funktion der normierten Halbwertsbreiten dargestellt. Im Limes  $\theta \rightarrow 0$  (bzw.  $\varphi \rightarrow 0$ ) nähern sie sich den Literaturkurven (/47/, /48/). Der Fall  $\varphi = 10000$  und der Grenzfall  $\varphi \gg 1$  sind in der graphischen Darstellung nicht mehr unterscheidbar. Aus den Darstellungen ist ersichtlich, daß im Falle  $\varphi \neq 0$  die normierten (und somit auch die wahren) Halbwertsbreiten stark von der Belegung abhängen. Diese Belegungsabhängigkeit von  $\omega$  verschwindet im Grenzfall  $\varphi = 0$  und ist bereits bei  $\varphi = 0,1$  praktisch vernachlässigbar.

In Abb. 25 ist  $\epsilon_p$  als Funktion des Asymmetrieparameters  $\alpha$  dargestellt. Man erkennt, daß für  $\varphi \neq 0$   $\alpha$  hauptsächlich von der Anfangsbelegung  $\theta_i$  beeinflusst wird, nicht jedoch von  $\epsilon_p$  ( $\theta_i = 0$  korrespondiert wieder zu  $\varphi = 0$ ). Für  $\varphi = 10000$  variiert  $\alpha$  zwischen 0,79 (bei  $\theta_i \approx 0,6$ ) und 1,16 (bei  $\theta_i = 1$ ). Dabei nimmt  $\alpha$  von  $\theta_i = 0$  bis  $\theta_i \approx 0,6$  zunächst von 0,92 auf 0,79 ab, um dann erneut zuzunehmen. Für  $\varphi = 10$  nimmt  $\alpha$  von  $\theta_i = 0$  bis  $\theta_i = 1$  von 0,92 auf 0,5 ab.

Der Asymmetrieparameter kann als zusätzliche Information dafür dienen, ob die experimentell gefundene Form des Spektrums mit dem verwendeten Modell kompatibel ist.

Eine Kontrolle der Richtigkeit der numerischen Werte stellen die berechneten Werte für die Belegung  $\theta_p$  im Maximum dar.

- Die mittels Gleichung (105) errechneten Werte für  $\theta_p$  stimmen in den beiden Grenzfällen ( $\varphi = 0, \varphi \gg 1$ ) mit den Literaturdaten (/49/) auf 4 Ziffern hinter dem Komma überein.
- $\theta_p$  wurde auch durch Lösung der Differentialgleichung (101) ermittelt. Dieser Wert stimmte ebenfalls mit dem durch (105) ermittelten  $\theta_p$ -Wert überein.

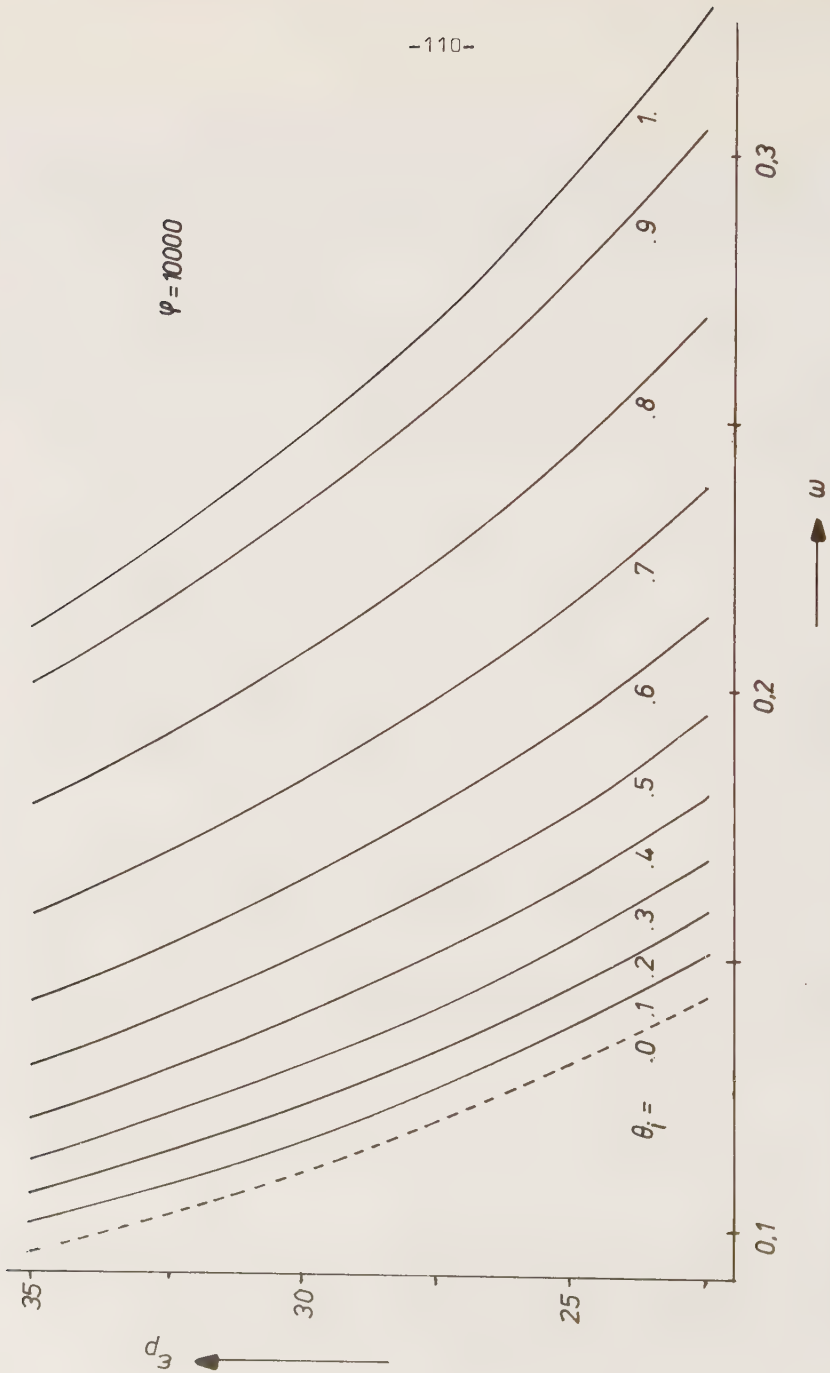


Abb.20: Normierte Energie als Funktion der normierten Halbwertsbreite für  $\varphi = 10000$

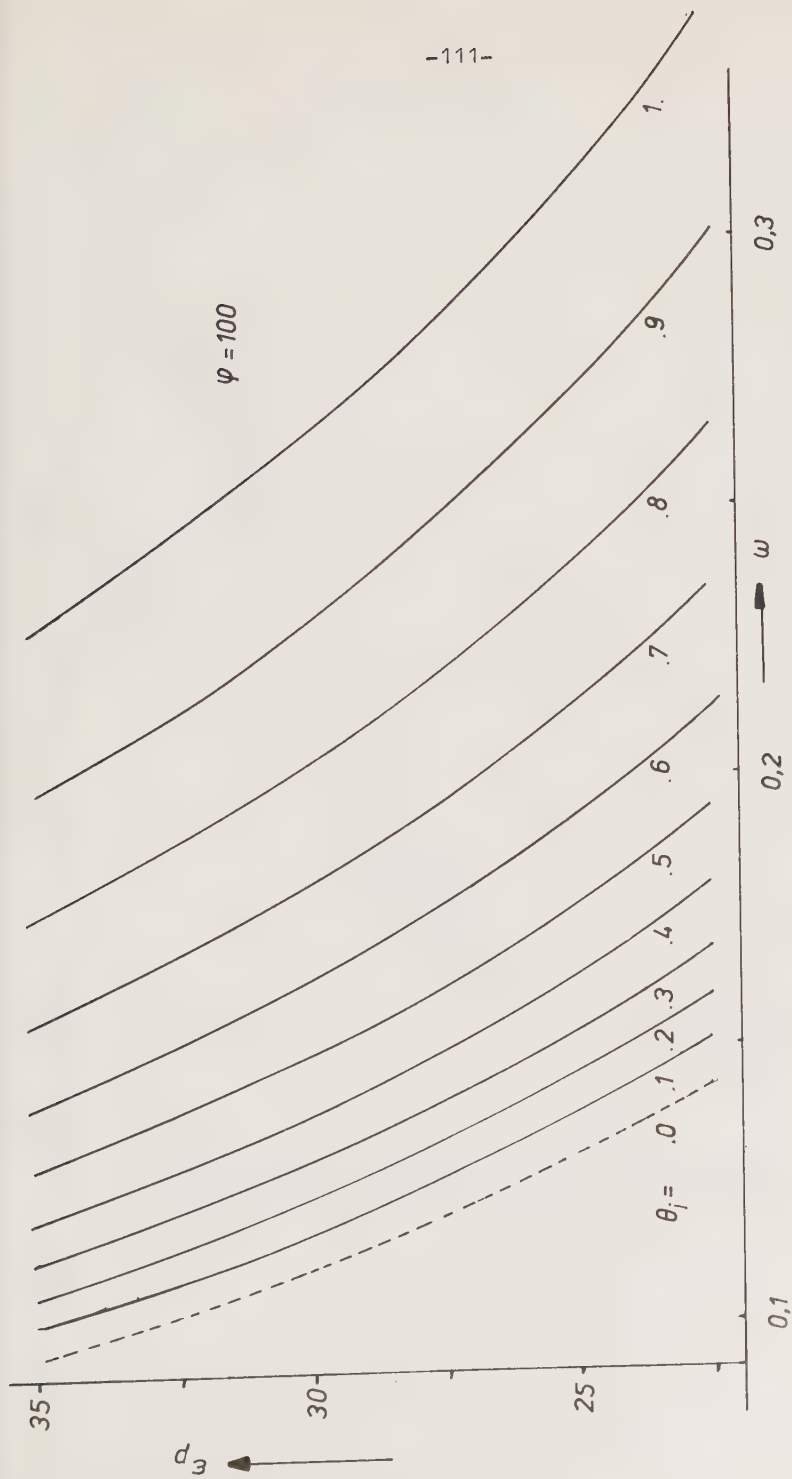


Abb. 21: Normierte Energie als Funktion der normierten Halbwertsbreite für  $\varphi = 100$

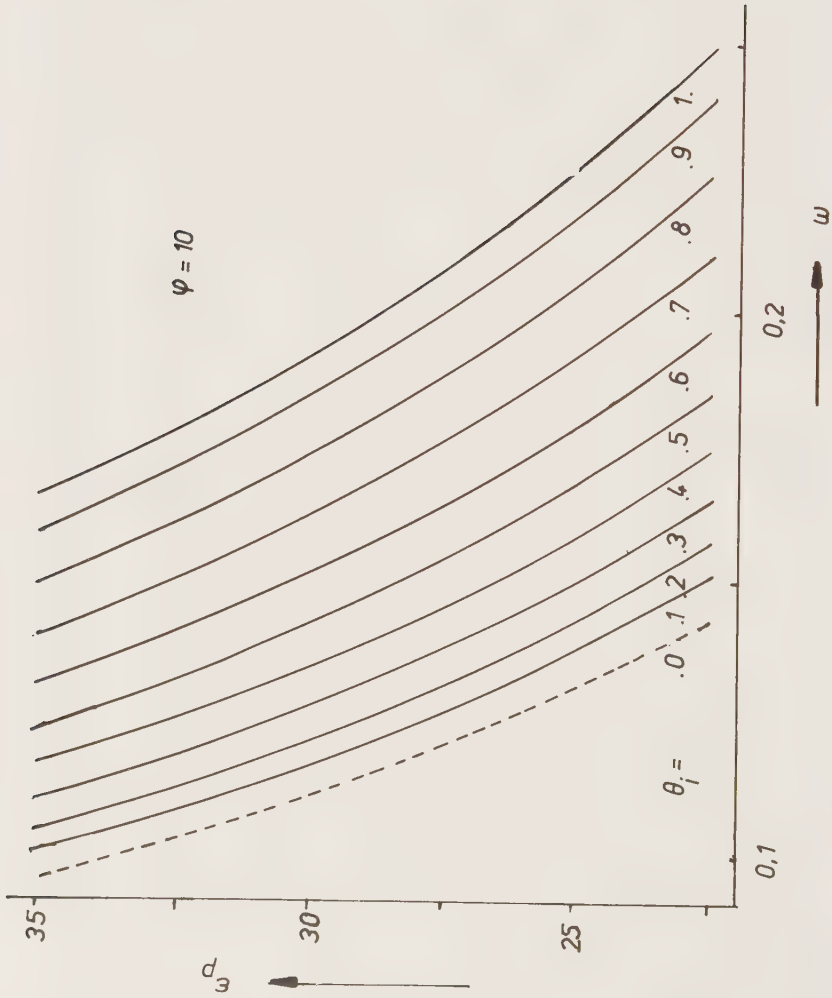


Abb. 22: Normierte Energie als Funktion der normierten Halbwertsbreite für  $\varphi = 10$

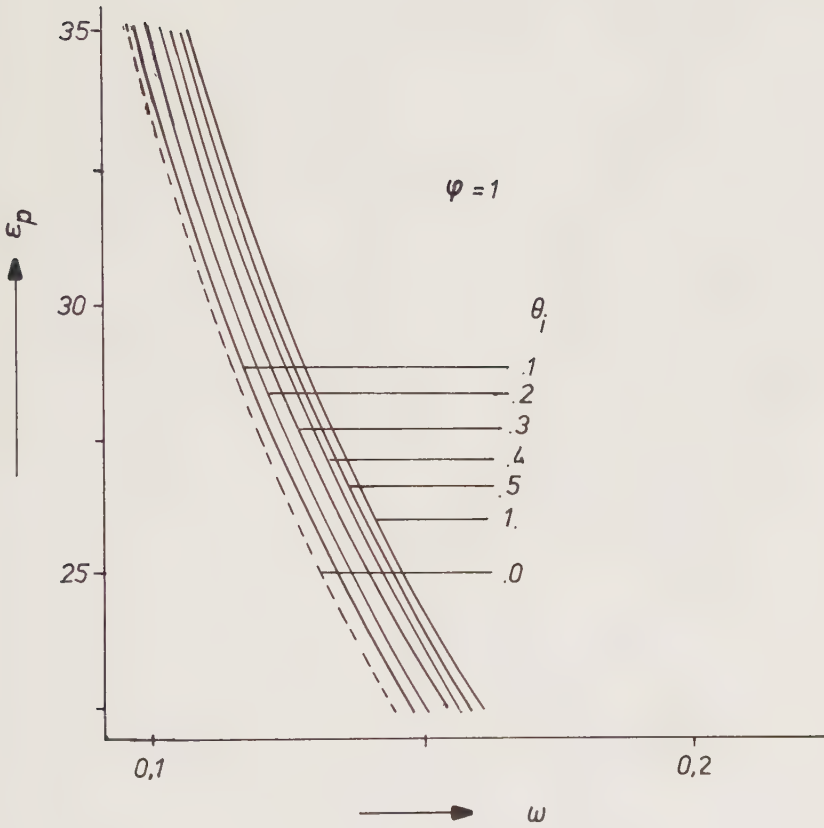


Abb. 23: Normierte Energie als Funktion der normierten Halbwertsbreite für  $\varphi = 1$

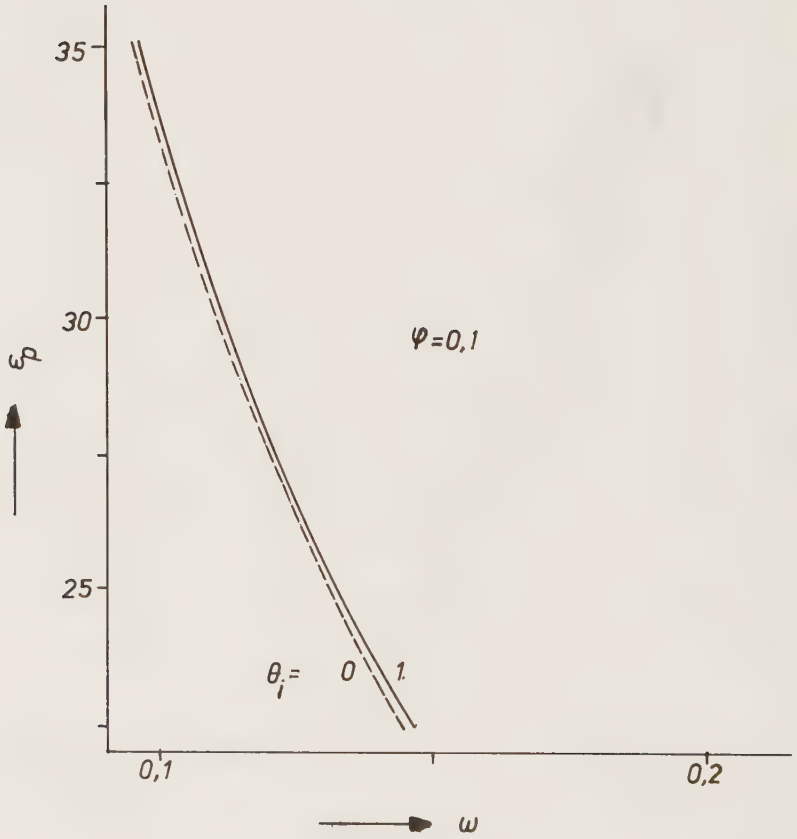


Abb.24: Normierte Energie als Funktion der normierten Halbwertsbreite für  $\varphi = 0,1$

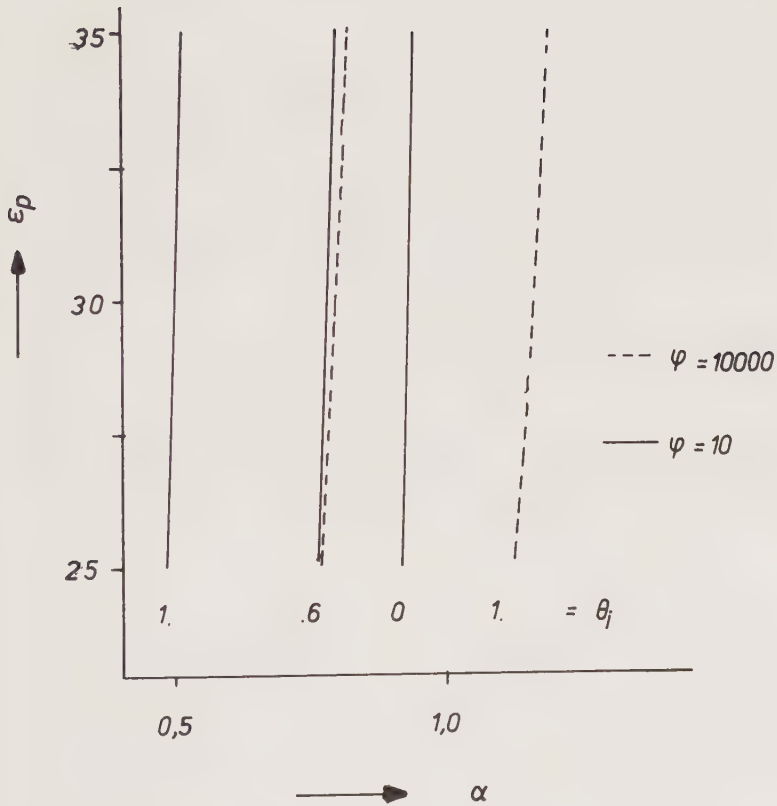


Abb.25: Darstellung der normierten Energie als Funktion des Asymmetrieparameters  $\alpha$  für verschiedene Re-adsorptionsparameter  $\varphi$ .

Die letztgenannte Übereinstimmung ist auch ein Maß für die Güte des gewählten Runge-Kutta-Verfahrens. Die Tatsache, daß im Grenzfall  $\Psi = 0$  die von Chan et al. mittels ihrer empirischen Formel ( $\nu = 2$ )

$$\omega = 3,531(1/\epsilon_p(\epsilon_p + 4))^{1/2} \quad (107)$$

berechneten Werte für  $\omega$  als Funktion von  $\epsilon_p$  ebenfalls auf 3 Ziffern übereinstimmen, zeigt die Richtigkeit der numerischen Resultate.

Um die Energie aus einem einzigen Desorptionsspektrum ermitteln zu können, benötigt man also im Zwischenbereich  $0 < \Psi < \infty$   $s_0$  (und somit  $\theta_i$  und  $\omega$ ).

Der Anfangshaftkoeffizient  $s_0$  ist eine Größe, die mit einer großen numerischen Unsicherheit behaftet ist. Am günstigsten ist die Situation dann, wenn man entweder im Grenzfall  $\Psi = 0$  oder im Grenzfall  $\Psi \gg 1$  TD-Spektren gewinnt. Dann ist eine Kenntnis von  $s_0$  und der Pumpgeschwindigkeit der Apparatur nicht mehr erforderlich.

Die Kenntnis von  $\theta_i$  ist durch die Angabe der zu  $\theta_i$  gehörenden Teilchenzahl (entweder bekannt durch definierte Gaszugaben, oder durch Integration des Spektrums) noch nicht gegeben. Für  $\theta_i < 1$  muß mittels zusätzlicher Meßmethoden auf die Monoschichtbelegung  $n_m$  extrapoliert werden (z.B. Widerstandsänderung).

Zwingende Voraussetzung für die Anwendbarkeit des Modells der Gleichung (47) ist die Konstanz der Aktivierungsenergie für die Desorption im untersuchten Belegungsbereich. Ist dies nicht gewährleistet, so ist die oben beschriebene Halbwertsbreitenanalyse nicht gestattet. Sogenannte effektive Desorptionsenergien, die belegungsabhängig sind, weil Gleichung (47) das reale Verhalten des Systems nicht beschreibt,

sind bedeutungslose Größen. So erhielten Yates et al./56/ im System Rh(111)/H<sub>2</sub> Desorptionsenergien, welche von 72kJ/mol bis 18kJ/mol absinken, wenn sie die Halbwertsbreitenanalyse von Chan et al. verwendeten. Sie interpretierten diese Belegungsabhängigkeit im Rahmen des in Abschnitt 4.2.2 dargestellten Precursormodells.

Ein interessanter Aspekt der Halbwertsbreitenanalyse im Übergangsbereich liegt deshalb in der Tatsache, daß unter bestimmten Bedingungen (siehe Abschnitt 4.2.2) die Gleichung (47) in ihrer mathematischen Struktur mit einem Precursor-Modell für die Desorption in Abwesenheit von Readorption verträglich ist. Die Bedeutung des Parameters in den dargestellten Nomogrammen ist dann jedoch eine andere ( $\varphi \rightarrow k_a/k_d^*$ ). In der Näherung  $k_a/k_d^* \gg 1$  (entspricht  $\varphi \gg 1$ ) kann die Halbwertsbreitenanalyse auch ohne die Annahme der Konstanz von  $k_a/k_d^*$  übernommen werden.

#### 4.4.3 Methoden, die die Integration der Spektren erfordern

Für die zu beschreibenden Auswertungen ist es erforderlich, folgende Funktionen zu kennen

$$d\theta/dt, \theta(t), T(t)$$

Es ist nicht mehr die Einhaltung eines bestimmten  $T(t)$ -Verlaufes notwendig, wichtig ist nur, daß zu jeder Temperatur die Desorptionsrate, die Belegung und die Temperatur selbst bekannt sind. Um  $\theta(T)$  zu ermitteln, muß man das Desorptionsspektrum integrieren (siehe Abschnitt 3). Im folgenden sollen noch zwei Methoden unterschieden werden, die sich in erster Linie in den experimentellen Anforderungen und in der Abhängigkeit von theoretischen Modellen unterscheiden.

a) Arrhenius-Auftragung eines Einzelspektrums

Diese Methode wurde bereits von Ehrlich 1961 (/1/) zitiert. Bei diesem Auswertverfahren muß ein Ansatz für den belegungsabhängigen Term, der vor dem Exponentialfaktor steht, gemacht werden.

Voraussetzung für die Anwendbarkeit des Verfahrens ist wiederum die Konstanz der Aktivierungsenergie für die Desorption und die einfache Abspaltbarkeit eines Exponentialfaktors, in dem die wesentliche Temperaturabhängigkeit enthalten ist.

$$d\theta/dt = - k^{(0)}(\theta) \exp(-E/RT)$$

Die explizite Form von  $k(\theta)$  kann dabei z.B. lauten (vgl. Gleichung (47))

$$k(\theta) = \frac{k_d^{(0)} \theta^{\nu}}{1 + \varphi(1-\theta)^{\nu}} = \begin{cases} \frac{k_d^{(0)}}{\varphi} \frac{\theta^{\nu}}{(1-\theta)^{\nu}} & \varphi \gg 1 \\ k_d^{(0)} \theta^{\nu} & \varphi \rightarrow 0 \end{cases}$$

Es könnten jedoch prinzipiell auch andere funktionale Abhängigkeiten (die natürlich begründet werden müßten) diskutiert werden. Ist die Proportionalität zwischen dem Druck und der Desorptionsrate gewährleistet, so kann  $\ln(p/k(\theta))$  gegen  $1/T$  aufgetragen werden. Ergibt eine solche Auftragung keine Gerade, so kann dies u.a. an folgenden Gründen liegen:

- die Desorptionsenergie  $E$  ist von der Belegung abhängig  $E = E(\theta)$
- $k$  besitzt eine andere funktionale Gestalt
- die Temperaturabhängigkeit ist durch den Exponentialfaktor nicht vollständig wiedergegeben.

Damit ist ein Problem angesprochen, das die Auswertung von TD-Spektren wie ein roter Faden durchzieht und das weiter oben schon erwähnt wurde - TD-Parameter sind modellabhängig und die Zahl der Modellvariationsmöglichkeiten ist größer als die Information die aus den Spektren zur Verfügung steht. So kann man z.B. im Rahmen der Theorie des Übergangskomplexes eine starke Temperaturabhängigkeit des Transmissionsfaktors  $\kappa_d$  vermuten, und so aus einer "krummen" Arrhenius-Auftragung eine Gerade machen. So hat Pétermann (/45/) eine Variation des Transmissionsfaktors um den Faktor 5 im untersuchten Temperaturbereich angenommen. Diese Annahme gewährleistete ein "almost perfect fitting of our data" und erhöhte die Aktivierungsenergie der Desorption von 12.6kcal/mol auf 45,8kcal/mol (Ni(100)/H<sub>2</sub>).

Sinnvoll ist eine Arrheniusauftragung nur dann, wenn man in der Lage ist, mit einem "Minimalmodell" befriedigende Geraden zu erzeugen.

#### b) Isostere Desorptionswärmen

Diese Methode wurde von King /6/ vorgeschlagen und in letzter Zeit von mehreren Autoren angewandt (/50/,/51/,/57/). Für die Durchführung dieses Verfahrens ist es notwendig, mehrere Spektren, die unter verschiedenen experimentellen Bedingungen gewonnen wurden, zu vergleichen. Die unterschiedlichen experimentellen Bedingungen erzielt man entweder durch eine Variation der Anfangsbelegung (z.B./58/) oder durch eine Variation der Heizrate (z.B./51/). Insofern besteht bei diesem Verfahren eine Verwandtschaft zu den oben beschriebenen Maximum-Methoden. Nur wurde dort durch einen vermehrten mathematischen Aufwand (definiertes Modell) und experimentelle Restriktionen (z.B. lineare Heizrate) die Kenntnis der Belegung an einer bestimmten Stelle im Spektrum (Maximum) ermöglicht und in eine Arrhenius-Auftragung mit eingebracht.

Durch die Integration der Spektren ist jetzt die Belegung an jedem Punkt der Desorptionslinie verfügbar, und man kann dadurch praktisch jeden Punkt in eine Arrhenius-Auftragung einbringen. Während in a) Punkte eines einzigen Spektrums verwendet werden, werden nun Punkte gleicher Belegung aus verschiedenen Spektren betrachtet. Aufgetragen wird dann  $\ln p$  an Punkten gleicher Belegung gegen  $1/T$ . Dies hat den Vorteil, daß eine explizite Kenntnis der Abhängigkeit von  $k$  und  $E$  von  $\theta$  nicht mehr notwendig ist. Die Minimalforderung dieser Auswertung lautet:

- Über den gesamten Belegungsbereich muß von der Desorptionsrate ein einziger Exponentialfaktor abspaltbar sein, der die wesentliche Temperaturabhängigkeit enthält.

Die bei der Auswertung anfallenden Probleme und Fehlerursachen sind wie bei den Maximummethoden in einem für die Arrhenius-Auftragung zu kleinem Temperaturbereich zu suchen. Kleine Fehler bei der Integration verschiedener Spektren haben eine große Auswirkung auf den numerischen Wert der Desorptionsenergie.

An dieser Stelle soll jedoch nochmals darauf hingewiesen werden, daß die Anwendbarkeit aller bisher diskutierten Auswerteverfahren beschränkt ist auf Systeme, bei denen sich das Desorptionsgeschehen und dessen Temperaturabhängigkeit im wesentlichen durch einen Term  $\exp(-E_a/RT)$  beschreiben läßt. Insbesondere sind alle Verfahren (auch das beschriebene Isosteren-Verfahren) nicht mehr anwendbar auf Spektren, die sich aus mehreren Zuständen zusammensetzen (a-priori-Heterogenität)!

#### 4.4.4 Numerische Methoden

Unter numerischen Methoden sind jene Verfahren zu verstehen, die den experimentellen Kurvenverlauf der TD-Spektren mit dem durch numerische Lösung der Differentialgleichung auf der Basis eines speziellen kinetischen Modells gewonnenen vergleichen. Die Modellparameter (und die Modelle) werden dabei so variiert, daß sich eine zufriedenstellende Übereinstimmung zwischen gemessenen und gerechneten Kurven ergibt. Dies kann einerseits geschehen mit einem Verfahren, das man als "Versuch und Irrtum" bezeichnen könnte, bei dem die entsprechenden Modellparameter "per Hand" variiert werden (/34/), andererseits, mathematisch strenger, durch eine Methode der kleinsten Fehlerquadrate (/53/). Wie in einer Arbeit von Pisani et al. (/53/) gezeigt wurde, können selbst bei Verwendung eines einfachen Modells für eine Desorption aus zwei Zuständen ( $r_d = \sum k_i^0 \theta_i^{\nu_i} \exp(-E_i/RT)$ ) völlig verschiedene Parametersätze ( $k_i^0, \nu_i, E_i$ ) eine gleichermaßen befriedigende Anpassung an das experimentelle Spektrum liefern. Mathematisch formuliert heißt dies, daß die Struktur des Lösungsraums mehrere Minima zuläßt.

Trotz dieser Nichteindeutigkeit existiert ein wesentlicher Vorteil, der die Attraktivität der numerischen Methode bewirkt: es können all jene kinetischen Ansätze für das Desorptionsgeschehen untersucht werden, die eine Auswertung nach den bisher beschriebenen Methoden nicht erlauben. So ist es möglich, Spektren zu untersuchen, an deren Zustandekommen mehrere Adsorptionszustände beteiligt sind (/51/,/53/). Weiter können kompliziertere Wechselwirkungsmodelle diskutiert werden.(/38/)

Ist es aus experimentellen Gründen nicht möglich, isostere Desorptionswärmen zu gewinnen, so können nur durch numerische Verfahren sinnvoll Belegungsabhängigkeiten in der Aktivierungsenergie für die Desorption berücksichtigt werden.

Um zu vermeiden, daß möglicherweise das falsche Modell an die experimentelle Kurve angepaßt wurde, ist es auch hier unerlässlich, mit Hilfe der gewonnenen Parameter mehrere Spektren (die sich z.B. in ihrer Anfangsbelegung unterscheiden) zu beschreiben. Gelingt dies nicht, so ist dies ein Beweis dafür, daß das zugrundegelegte Modell (oder der zugrundeliegende Parametersatz) unzureichend ist.

## 5. Darstellung der experimentellen Ergebnisse

### 5.1 Untersuchung der Erstdesorption von auf Glas aufgedampften Filmen

#### 5.1.1 Herstellungsbedingungen und Eigenschaften der Filme

Die in diesem Abschnitt dargestellten Meßergebnisse beziehen sich auf sogenannte jungfräuliche Ni-Filme. Mit jedem Film wurde nur ein Desorptionsspektrum gemessen. Um Filme mit möglichst geringen strukturellen Unterschieden zu gewinnen, wurde bei der Filmherstellung versucht, folgende Parameter konstant zu halten

- Temperatur der Glaszelle während des Aufdampfens (77K)
- Aufdampfgeschwindigkeit und Endwiderstand unmittelbar nach dem Aufdampfen ( $150\Omega$ )
- Heizrate beim Aufheizen zur Tempertemperatur (20K/min)
- Tempertemperatur (373K) und Temperzeit (60min)
- Basisdruck vor dem Aufdampfen ( $< 1 \cdot 10^{-7}$  Pa bei 1mA Emission)

Es zeigte sich, daß die Forderung nach konstanter Aufdampfgeschwindigkeit am schwierigsten zu erfüllen war.

In Abb.26 sind Aufdampfserien von zwei Ni-Wendeln dargestellt. In Abb.26a sieht man, daß mit wachsender Aufdampfgeschwindigkeit die Schichtdicke, die zu einem Widerstand von  $150\Omega$  unmittelbar nach dem Aufdampfen bei 77K korrespondiert, zu höheren Werten tendiert. Im Mittel nahm die Aufdampfgeschwindigkeit mit der Zahl der von der Wendel abgedampften Filme zu. Der Grund liegt darin, daß mit zunehmender Zahl

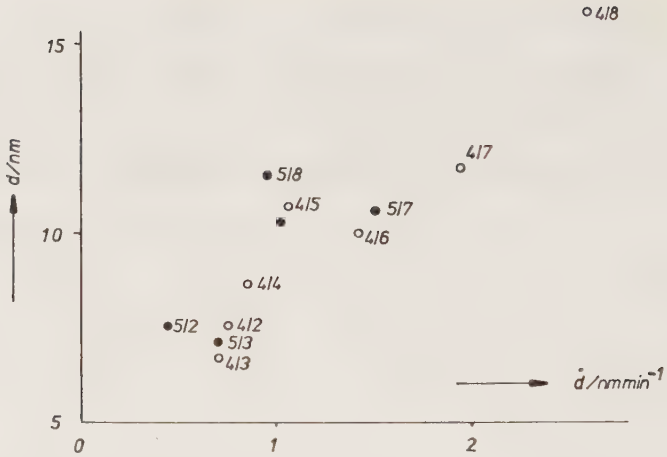


Abb. 26a: Schichtdicke in Abhängigkeit von der Aufdampfgeschwindigkeit (77K, 150Ω ungetempert)

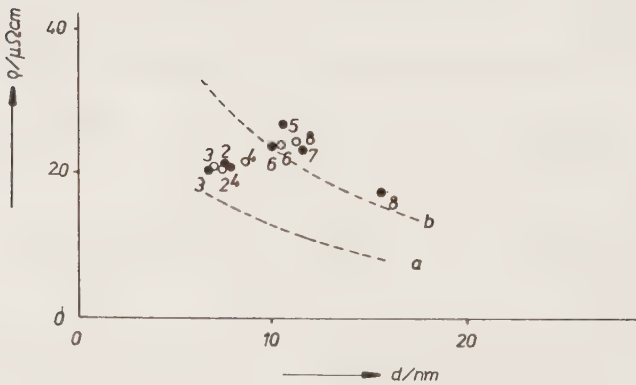


Abb. 26b: Spezifischer Widerstand der gleichen Filme bei 77K (nach dem Tempern) in Abhängigkeit von der Schichtdicke

abgedampfter Filme der Widerstand der Wendel etwas erhöht wird. Bei zu geringer Kompensation dieser Widerstandszunahme durch eine Verringerung der Aufdampfstromstärke ist dann die Wendeltemperatur beim Aufdampfen von Messung zu Messung höher.

In Abb.26b ist der spezifische Widerstand dieser Filme nach dem Tempern in Abhängigkeit von der Schichtdicke aufgetragen. Obwohl die Abhängigkeit des spezifischen Widerstandes von der Aufdampfgeschwindigkeit beim Tempern nicht verschwindet, passen sich diese bei 77K erhaltenen Werte der von Wölfling (Kurve a)/60/ und Reichenberger (Kurve b)/61/ gefundenen Schichtdickenabhängigkeit des spezifischen Widerstandes relativ gut an.

Die mit höherer Aufdampfgeschwindigkeit aufgedampften Filme besitzen eine signifikant geringere Aufnahmekapazität für  $H_2$  (Abb.27). Es liegt deshalb die Vermutung nahe, daß bei diesen Filmen der Vorbelegungsgrad höher war. Drei mögliche Ursachen kämen hierfür in Betracht

- Vakuumbedingungen während des Aufdampfens
- Verschmutzung durch Diffusion von Fremdstoffen vom Glassubstrat zur Oberfläche des Ni-Films während des Temperns
- Erhöhung der Entgasungsrate von Wendel und Zuleitungen beim Aufdampfen

Sowohl die Vakuumbedingungen während des Aufdampfens als auch die Gasentwicklung  $\int p dt$  beim Tempern waren bei den Filmen mit geringerer Aufnahmekapazität besser bzw. kleiner als bei den Filmen mit höherer Aufnahmekapazität. Dazu ist zu bemerken, daß der sogenannte Temperdruckstoß nur adsorbierte Gase beinhaltet, die bis zur Temperpertemperatur

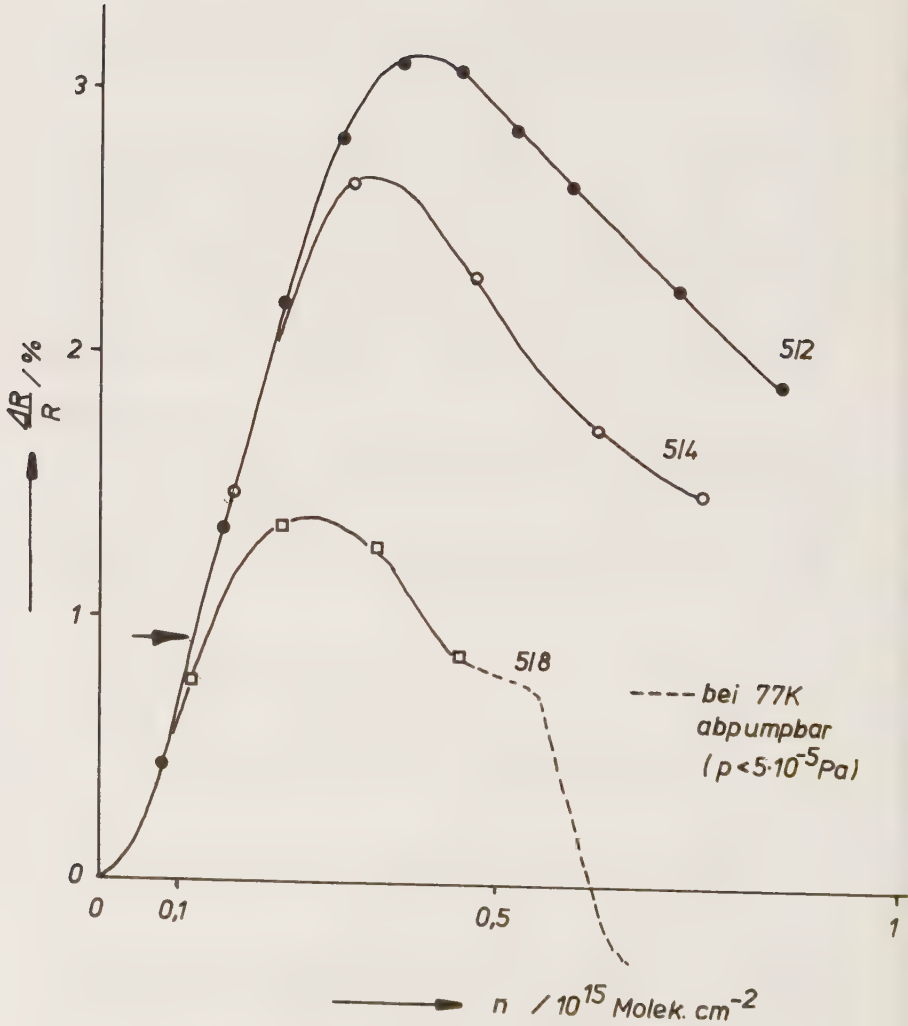


Abb. 27: Widerstandsänderung als Funktion der  $\text{H}_2$ -Belegung

desorbieren, und somit nur einen sehr indirekten Hinweis auf eine mögliche Vorbelegung des Filmes enthält.

In einer Untersuchung von auf Pyrex aufgedampften Ni-Filmen mit Hilfe der Auger-Spektroskopie konnten Sexton et al. (/62/) nachweisen, daß bei hohen Substrattemperaturen Bor durch den Film an die Oberfläche diffundiert (bevorzugt an Korngrenzen). Die Autoren machen hierfür hauptsächlich die Verunreinigung des Glassubstrats in der Nähe der Aufdampffläche verantwortlich. Da es sich bei Duran 50 ebenfalls um ein Borosilikatglas handelt, ist eine Vorbelegung mit Bor durch die hohe Tempertemperatur, die geringe Schichtdicke und die lange Temperzeit durchaus möglich. Warum allerdings gerade die etwas dickeren Filme einen höheren Grad an Verunreinigung aufweisen sollen, ist dabei unklar (Erhöhung der Diffusionsgeschwindigkeit durch eine größer Dichte von Gitterfehlern in den schneller aufgedampften Filmen?).

Auch die bei höheren Aufdampfgeschwindigkeiten höhere Wendeltemperatur und die damit verbundene höhere Entgasungsrate der W-Steher und der Randzonen der Ni-Wendel stellt keine befriedigende Erklärungsmöglichkeit dar, da die Gaszusammensetzung beim Aufdampfen sich qualitativ ändern müßte, um trotz des niedrigeren Gesamtdruckverlaufes beim Tempern eine höhere Verunreinigung erzeugen zu können.

Die in Abb.27 dargestellten Widerstandskurven in Abhängigkeit von der  $H_2$ -Belegung pro Flächeneinheit (geometrische Oberfläche) weisen ebenfalls nicht unbedingt auf einen höheren Vorbelegungsgrad der Filme mit geringerer Aufnahmekapazität hin. Die nach dem Widerstandsmaximum adsorbierte Gasmenge ist der Gasmenge vergleichbar, die bis zum Widerstandsmaximum adsorbiert wurde und die Widerstandsabnahme ist stets kleiner als 50% der Widerstandszunahme im Maximum. Diese beiden Kriterien deuten erfahrungsgemäß auf eine

hinreichende Reinheit der Ni-Oberfläche hin (/63/).

Für eine höhere Vorbelegung der Ni-Filme spricht allerdings letztlich folgendes Argument: Geht man von einem Ni/H-Verhältnis in der Oberfläche von 1:1 für die Chemisorption aus (/44,54,65/), dann müßten selbst bei ideal glatten Filmen (Rauigkeitsfaktor  $r = 1$ ) und einer dann eventuell vorliegenden (111)-Oberfläche (/65/)  $9 \cdot 10^{14}$  Moleküle pro  $\text{cm}^2$  adsorbiert werden. (Für die (100)-Fläche  $8 \cdot 10^{14}$  und für die (110)-Fläche  $5,5 \cdot 10^{14}$  Molek./ $\text{cm}^2$ .) Da aber der in Abb.27 dargestellte Film 5/8 bei 77K nur  $4,5 \cdot 10^{14}$  Molek./ $\text{cm}^2$  irreversibel adsorbiert, muß im ungünstigsten Fall (Vorliegen einer (111)-Fläche) angenommen werden, daß wenigstens 50% der Oberfläche für eine Chemisorption des Wasserstoffes nicht zur Verfügung stehen.

Aufgrund dieser Beobachtungen läßt sich die Ursache für die kleine Aufnahmekapazität nicht eindeutig festlegen. Neben der Erscheinung, daß eine Verringerung der Aufnahmekapazität durch eine Vorbelegung mit Fremdteilchen verursacht und mit einer grundlegenden Veränderung des Adsorptionsverhaltens für die  $\text{H}_2$ -Adsorption verbunden ist (/63/), gibt es auch das Phänomen, daß eine Verringerung der Aufnahmekapazität nicht mit einer Veränderung der allgemeinen Adsorptionseigenschaften einhergeht.

#### 5.1.2 Reproduzierbarkeit der Spektren

Die unterschiedliche Aufnahmekapazität der Filme, die mit einem gemäß Abb.27 veränderten Widerstandsverhalten korreliert ist, macht sich auch in den Desorptionsspektren bemerkbar. In Abb.28 sind 5 Spektren dargestellt, die mit gleicher Heizrate ( $10\text{Kmin}^{-1}$ ) in aufeinanderfolgenden Messungen (4/4 - 4/8) gewonnen wurden. Gemeinsames Merkmal

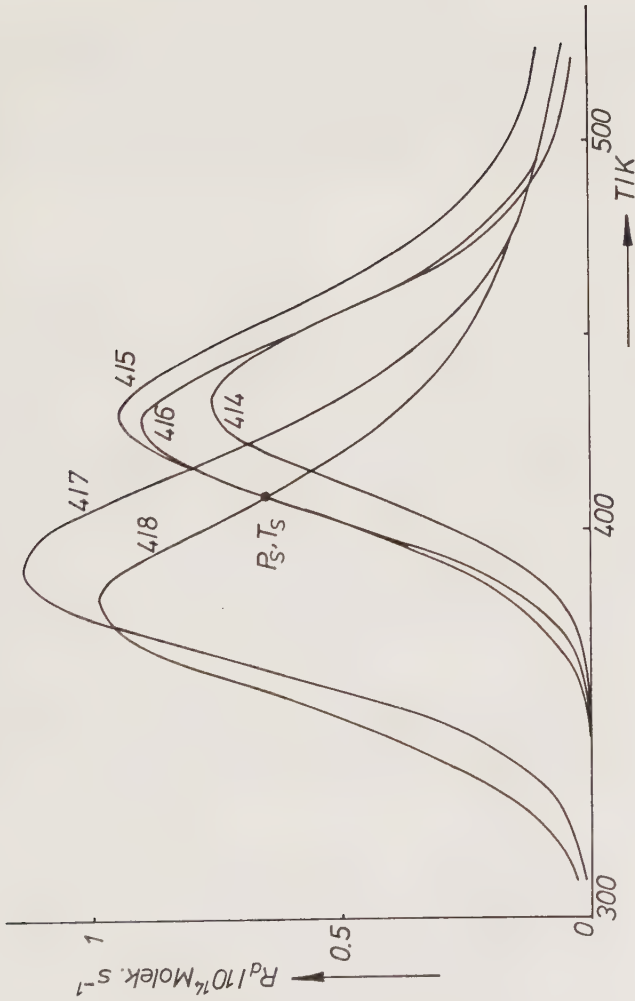


Abb. 28:  $H_2$ -Desorptionsspektren von verschiedenen Ni-Filmen mit vergleichbarer Anfangsbelegung ( $n < n_{R,max}$ ) ( $n_{R,max}$  ist die Belegung am Maximum der Widerstandsänderung (Abb. 27))

dieser Spektren ist eine Anfangsbelegung  $N_i$ , bei der das Widerstandsmaximum noch nicht erreicht wurde.

Variiert man bei sonst gleichen physikalischen (Substrat) und experimentellen (Heizrate) Bedingungen  $N_i$  (bzw.  $\theta_i$ ), so sollten die Spektren, die mit höherer Anfangsbelegung gewonnen wurden, die Spektren, die zu niedrigerer Anfangsbelegung korrespondieren, einhüllen. Es dürfen insbesondere keine Schnittpunkte auftreten. In solchen Schnittpunkten ( $T_1 = T_2 = T_s$ ,  $R_{d,1} = R_{d,2} = R_{d,s}$ ) muß nämlich gelten

$$\theta_1 = \theta_2 = \theta_s$$

wenn sich die Adsorbentien in ihren thermodynamischen und kinetischen Eigenschaften bezüglich der Adsorption nicht unterscheiden. Von einem solchen Schnittpunkt aus müßten die Spektren dann in Richtung höherer Temperaturen flächengleich verlaufen ( $\int p dt \sim \theta$ ). Dies ist offensichtlich ein Widerspruch zur Existenz eines Schnittpunktes. Der Abb. 28 kann jedoch entnommen werden, daß in der Realität solche "verbotenen" Schnittpunkte auftreten können.

Das Auftreten solcher Schnittpunkte kann zweierlei Ursachen haben

- Filme unterscheiden sich in ihren thermodynamischen Eigenschaften bezüglich der  $H_2$ -Adsorption (qualitativer Unterschied)
- Filme unterscheiden sich in der Zahl der Adsorptionsplätze, die sie zur Verfügung stellen (quantitativer Unterschied)

Für Gleichgewichtsdesorption ( $R_d \approx (S_{eff}/kT)p_{eq}$ ) muß im Schnittpunkt im letzteren Falle (trotz unterschiedlicher

Gesamtzahl von Adsorptionsplätzen) ebenfalls wieder die Beziehung  $\theta_1 = \theta_2$  gelten (dies gilt nicht für den Fall der Nichtgleichgewichtsdesorption), da in der Bilanzgleichung für die Belegung die extensiven Größen ( $n_m A$ ) herausfallen (siehe Abschnitt 4.1).

Aus dem Auftreten von Schnittpunkten kann also nicht gefolgert werden, daß sich die Filme in ihren thermodynamischen Eigenschaften unterscheiden. Es kann z.B. auch gelten, wenn man die im Schnittpunkt adsorbierte Teilchenzahl durch die Fläche unter der Desorptionskurve ausdrückt

$$\frac{(An_m)_2}{(An_m)_1} = \frac{\int_{T_s}^{\infty} p_{m,2} dt}{\int_{T_s}^{\infty} p_{m,1} dt}$$

Dies bedeutet, daß der wesentliche Unterschied nur in der Aufnahmekapazität ( $An_m$ ) der Filme liegen kann.

Die Widerstandsänderung von Film 4/6 liegt praktisch auf der Kurve der Widerstandsänderung des Filmes 5/2 als Funktion der Belegung. Die Endbelegung bei Film 4/6 ist in Abb.27 durch einen Pfeil markiert. In diesem Fall kann man, da für Film 5/2 die Monoschichtbelegung bekannt ist, auf die Anfangsbelegung von Film 4/6 in Einheiten der maximalen Belegung bezüglich des chemisorbierten Wasserstoffes schließen. In der folgenden Tabelle sind die in gleicher Weise abgeschätzten Anfangsbelegungen der Filme 4/4 - 4/8 dargestellt.

|                                | 4/4  | 4/5  | 4/6  | 4/7  | 4/8  |
|--------------------------------|------|------|------|------|------|
| $N_i / 10^{16} \text{ Molek.}$ | 2,14 | 3,96 | 3,38 | 4,81 | 4,81 |
| $\theta_i$                     | 0,08 | 0,16 | 0,13 | 0,34 | 0,4  |

Die Unsicherheit der auf diese Weise ermittelten Belegung ist mit etwa 10% einzuschätzen, da es durchaus möglich ist, daß sich die Widerstands-Belegungskurven verschiedener Filme schneiden.

Die Unsicherheit in der Bestimmung der Belegung hat Konsequenzen bezüglich der Auswertung der Desorptionsspektren. Alle Auswerteverfahren, bei denen  $\theta_i$  bekannt sein muß, sind dann stark fehlerbehaftet (siehe Abschnitt 4.4). Dies ist z.B. dann der Fall, wenn man die Verschiebung der Maxima in Abhängigkeit von der Anfangsbelegung  $\theta_i$  zur Bestimmung von  $E_d$  heranziehen will (vgl. Abschnitt 4.4.2a).

Die Kenntnis von  $\theta_i$  ist im Falle der Abwesenheit von Readsorption nicht erforderlich, wenn man die Spektren "individuell" analysiert. Dies kann geschehen durch eine Arrheniusauftragung (Abschn.4.4.3) oder durch eine Anwendung der Halbwertsbreitenanalyse (Abschn.4.4.2b).

Bei Anwesenheit von Readsorption ist eine Kenntnis von  $\theta_i$  jedoch stets notwendig. Dabei ist es wichtig, darauf hinzuweisen, daß eine Kenntnis der zugegebenen Teilchenzahlen, wie sie im vorliegenden Fall ja gegeben ist, keinen entscheidenden Vorteil darstellt. Die Zahl der zugegebenen Teilchen, besser die Zahl der in einem Desorptionsspektrum desorbierenden Teilchen, kann hinreichend genau aus der Integration des  $p(t)$ -Verlaufes ermittelt werden (siehe Abschnitt 3).

Die Widerstandsänderung als Funktion der Belegung stellt mithin ein Auswahlkriterium dar, mit dessen Hilfe man Filme gleicher Oberflächenbeschaffenheit identifizieren kann. Die in den folgenden Abschnitten dargestellten Spektren und Meßergebnisse beziehen sich unter Verwendung des genannten Auswahlkriteriums stets (wenn nicht explizit darauf hin-

gewiesen wird, daß unterschiedliche Substratbedingungen vorgelegen haben) auf Filme deren Aufnahmekapazität der von Film 5/2 entspricht.

### 5.1.3 Desorptionsspektren und ihre Auswertung

#### 5.1.3.1 Spektren im Belegungsbereich $n \leq 1,2 n_{R \max}$

##### a) Halbwertsbreitenanalyse

Ein typischer Vertreter dieser Spektren ist in Abb.29 dargestellt (Experiment 4/3). In Tab.2 sind die Temperaturen  $T_p$  der Desorptionsmaxima, die Anfangsbelegung  $n_i$  (bzw.  $\theta_i$ ), die normierten Halbwertsbreiten  $w$  und der Asymmetrieparameter  $\alpha$  von im Sinne des vorangegangenen Abschnitts verwandten Spektren dargestellt. Bei der Ermittlung von  $\theta_i$  wurde für alle Spektren eine zu  $\theta = 1$  korrespondierende Teilchenzahl  $n_m = (17 \pm 1) \cdot 10^{14}$  Atome/cm<sup>2</sup> angenommen. Diese entspricht der bei 77K irreversibel adsorbierten maximalen Teilchenzahl.

Mit Hilfe der in Abschnitt 4.4.2 dargestellten Nomogramme wurde die Desorptionsenergie für einen Readsorptionsparameter  $\varphi = 10^4$  gewonnen. Dieser Fall entspricht praktisch der Gleichgewichtsdesorption, und die entsprechenden Energien sind bis auf Terme der Größenordnung  $RT$  gleich der differentiellen Adsorptionsenergie  $E$ . Zur Ermittlung von  $E$  ist die Kenntnis von  $\theta_i$  notwendig.  $E^{(1)}$  ist der Wert für die Adsorptionsenergie, der sich ergibt, wenn man annimmt, daß nur ein Zustand (vom Langmuirtyp) auf der Oberfläche existiert.  $E^{(2)}$  ist der Wert, der sich ergibt, wenn man annimmt, daß zwei energetisch unterschiedliche Zustände (ebenfalls vom Langmuirtyp, gleiche Anzahl von Adsorptionsplätzen für beide Zustände, siehe Abschnitt 4.3.1b) auf der Oberfläche nebeneinander existieren und vermutet, daß im untersuchten Temperaturbereich die Belegung im Zustand 1

| Spektrum                         | 4/2   | 4/3   | 4/4   | 4/5   | 4/6   |
|----------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $T_p/K$                          | 385   | 415   | 433   | 430   | 427   |
| $n_i/10^{14} \text{ At.cm}^{-2}$ | 9,33  | 4,47  | 1,4   | 2,67  | 2,27  |
| $\theta_i$                       | 0,55  | 0,26  | 0,08  | 0,16  | 0,13  |
| $w$                              | 0,268 | 0,181 | 0,139 | 0,149 | 0,136 |
| $\alpha$                         | 0,64  | 0,88  | 0,88  | 0,88  | 0,88  |
| $E_d/kJmol^{-1}$                 | 36,4  | 61,0  | 84,9  | 77,7  | 86,5  |
| $E^{(1)}/kJmol^{-1}$             | 53,4  | 70,6  | 88,4  | 85,0  | 91,1  |
| $E^{(2)}/kJmol^{-1}$             | 88,5  | 86,5  | 91,3  | 92,8  | 97,5  |

Tab.2: Kenndaten für einige ausgewählte Teilbelegungspektren

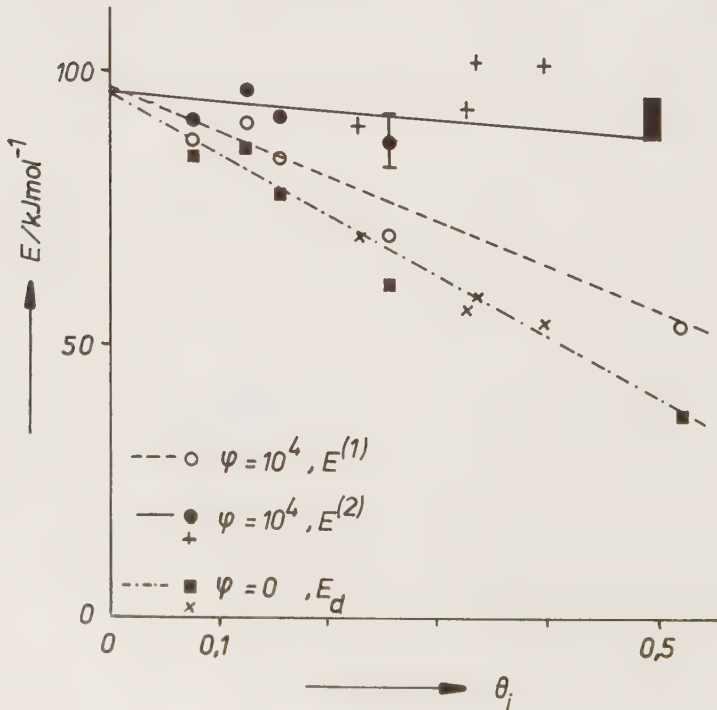


Abb.30: Desorptionsenergien, über die Halbwertsbreite ermittelt, als Funktion der Anfangsbelegung

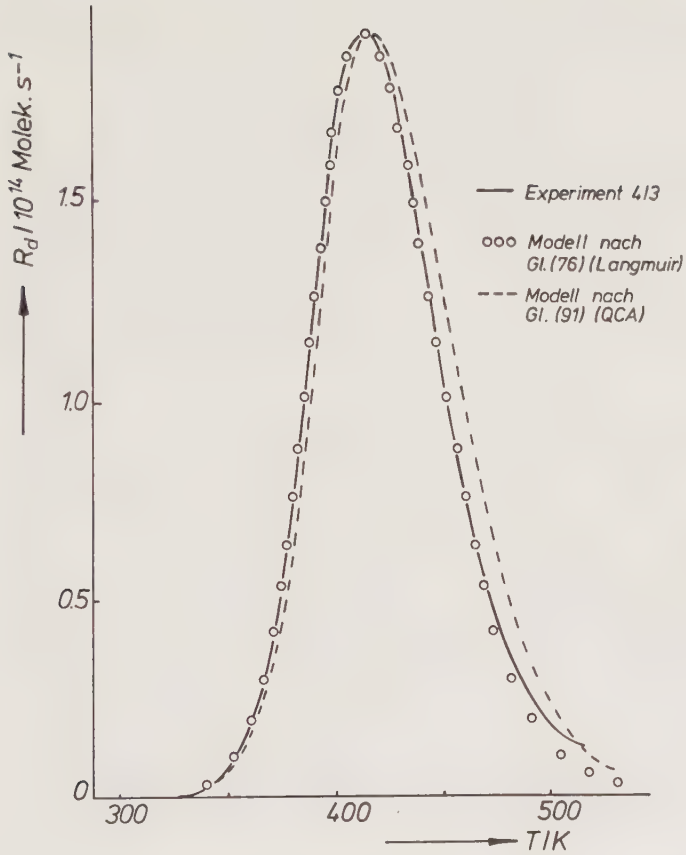


Abb. 29: Spektrum 4/3 im Vergleich mit theoretischen Modellspektren ( $\theta_i \approx 0,25$ )

praktisch gleich Null ist.

Wegen  $\theta = \theta_1/2 + \theta_2/2 \approx \theta_2/2$  (siehe Gl.(81)) muß dann in die Nomogramme mit  $\theta_{2,i} = 2\theta_i$  die doppelte Anfangsbelegung eingebracht werden (Readsorption  $\propto (1-\theta_2)^2 \approx (1-2\theta)^2$ ).

Mit Hilfe der Beziehung (107) von Chan et al. wurde eine Aktivierungsenergie für die Desorption  $E_d$ , die sich aus der Halbwertsbreite ergeben würde, wenn Readsorptionsprozesse keine Rolle spielen, ermittelt. (Im Prinzip kann  $E_d$  auch aus der Grenzkurve  $\theta_i = 0$  in den Nomogrammen in Abschnitt 4.3.2 ermittelt werden. Diese erfassen jedoch den zur Ermittlung von  $\epsilon_p$  erforderlichen Bereich nicht, weshalb auf die empirische Beziehung (107) zurückgegriffen wurde.)

Wie in Abschnitt 4.4.2 bereits diskutiert wurde, ist eine Grundvoraussetzung für die Anwendbarkeit der Halbwertsbreitenanalyse die Belegungsunabhängigkeit der dem entsprechenden Modell zugrundegelegten Parameter. In Abb.30 sind die Energien, die im Rahmen der verschiedenen Modelle erhalten werden, in Abhängigkeit von  $\theta_i$  dargestellt. Eindeutig festzustellen ist, daß eine Desorption 2.Ordnung ohne Readsorption mit der Halbwertsbreitenanalyse nicht kompatibel ist. Die gemessenen Halbwertsbreiten nehmen mit zunehmender Anfangsbelegung zu, was im Fall  $\varphi = 0$  zu einer Verringerung der über die Halbwertsbreite ermittelten Desorptionsenergie um mehr als 50% im Belegungsbereich  $0 < \theta_i \leq 0,55$  führt.

Die innere Konsistenz der Auswertemethode ist nur unter der Annahme einer Gleichgewichtsdesorption ( $\varphi > 100$ ) mit  $\theta_{2,i} = 2\theta_i$  gewahrt. Dabei wurde Spektrum 4/2 unter der Annahme ausgewertet, daß  $\theta_{2,i} = 1$ , und daß durch die restliche Belegung im Zustand 1 das Desorptionsspektrum im Halbwertsbreitenbereich praktisch ungestört ist.

Der aufgrund der Unsicherheit von  $\pm 5\%$  in der Anfangsbelegung sich ergebende Fehler in der Ermittlung der Adsorptionsenergie kann mit ebenfalls  $\pm 5\%$  abgeschätzt werden.

Eine Variation des Readsorptionsparameters  $\varphi$  im Bereich  $10^4 \geq \varphi \geq 100$  (entsprechend einer Variation des Anfangshaftkoeffizienten  $s_0$  im Bereich  $1 \geq s_0 \geq 0,01$ ) macht sich für Anfangsbelegungen  $\theta_{2,i} \leq 0,7$  praktisch nicht bemerkbar. Erst für hohe Anfangsbelegungen ergeben sich systematische Unterschiede. In Abb.30 ist deshalb für  $\theta_{2,i} = 1$  (Spektrum 4/2) ein Balken eingetragen, der den Einfluß der Variation von  $\varphi$  wiedergibt. Der obere Endpunkt des Balkens entspricht  $\varphi = 100$ , der untere  $\varphi = 10^4$ .

Allen drei Modellen ist jedoch gemeinsam, daß sich im Limes  $\theta \rightarrow 0$  für die Energie ein Wert von  $E_{(d)} \approx 95 \text{ kJmol}^{-1}$  ergibt. Als Mittelwert für  $E^{(2)}$  ergibt sich  $91,3 \pm 4,2 \text{ kJmol}^{-1}$ .

In die Abb.30 sind noch Werte  $E^{(2)} (+)$  und  $E_d (x)$  eingetragen, die sich aus der Anwendung der Halbwertsbreitenanalyse auf TD-Spektren ergeben, welche zu Filmen gehören, die eine geringere Aufnahmekapazität für Wasserstoff besitzen. Bei diesen Spektren wurde jeweils individuell auf ein aufgrund der Widerstandsänderung erwartetes  $n_m$  extrapoliert und  $\theta_{2,i}$  bestimmt. Es zeigt sich, daß im Rahmen der Halbwertsbreitenanalyse ein energetischer Unterschied zu den Filmen mit höherer Aufnahmekapazität nicht feststellbar ist.

Die Konstanz von  $E$ , wenn man einen Readsorptionsterm proportional zu  $(1 - \theta)^2$  verwendet, stellt natürlich keinen Beweis für die Richtigkeit der Einführung eines derartigen Termes dar. Er ist jedoch der einzige, der eine selbstkonsistente Anwendung der Halbwertsbreitenanalyse erlaubt. Denn eine Grundvoraussetzung für ihre Anwendbarkeit war die Konstanz der verwendeten Parameter (speziell der Energie  $E$ ).

Die Halbwertsbreitenanalyse verzichtet jedoch auf alle Informationen einer TD-Linie, die die Form der gemessenen Linie betreffen. Als Maß für die Gestalt einer Desorptionslinie wurde deshalb in Abschnitt 4.4.2 der Asymmetrieparameter  $\alpha$  eingeführt. Der Vergleich mit den in diesem Abschnitt angegebenen Werten zeigt nun, daß der für das Spektrum 4/2 gefundene Asymmetrieparameter  $\alpha = 0,64$  für die Annahme  $\theta_i = 1$  zu klein ist. Für Readsorptionsparameter  $\varphi \sim 100$  sollte nämlich  $\alpha \approx 1$  sein. Der für 4/2 gefundene kleine Wert für  $\alpha$  paßt allenfalls für den Fall  $\varphi = 10$ . Im Fall  $\varphi = 10$  würde die Halbwertsbreitenanalyse jedoch wieder eine belegungsabhängige Desorptionsenergie liefern. Schon jetzt kann deshalb gesagt werden, daß zumindest das Spektrum 4/2 mittels der Halbwertsbreitenanalyse nicht befriedigend untersucht werden kann. Dagegen stimmen die bei den restlichen Spektren gemessenen Asymmetrieparameter mit den theoretisch erwarteten Werten recht gut überein.

#### b) Arrhenius-Auftragung

Um eine Arrhenius-Auftragung der gemessenen Spektren durchführen zu können, ist es notwendig,  $n_{ad}(T)$  zu kennen. Wegen der Linearität zwischen Desorptionsrate und Druck sollte dies einfach durchzuführen sein. In Abb.31 ist für verschiedene Desorptionsspektren der Zusammenhang zwischen  $\int p dt$  und der zugegebenen Teilchenzahl dargestellt. Für die bei 100°C getemperten Filme (○) zeigt sich, daß die aus der Fläche bestimmte Teilchenzahl signifikant größer ist als die aus der Zugabe berechnete, während sich bei den bei 250°C getemperten Filmen (■) eine befriedigende Übereinstimmung ergibt. Dennoch zeigt sich in jedem Fall eine lineare Beziehung zwischen der Zahl der zugegebenen Teilchen und der desorbierten Teilchen.

In der Realität zeigt sich, daß die Desorptionsrate bei hohen Temperaturen nicht gegen Null strebt, sondern bei ca 530K ein Minimum aufweist, welches in den ungünstigsten Fällen (niedrige Anfangsbelegung) 10% der Rate im Desorptions-

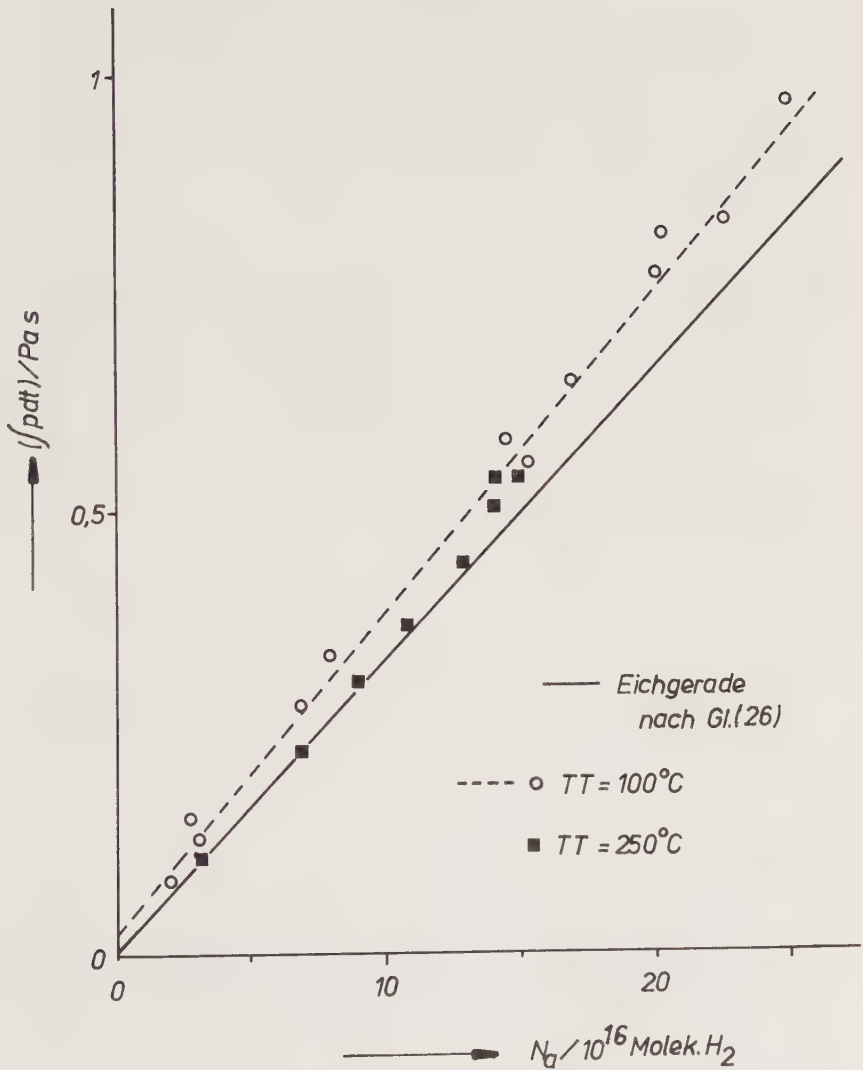


Abb. 31: Integral der TD-Spektren als Funktion der zugegebenen Teilchenzahl im Vergleich mit der Eichgeraden (Kapillareichung)

maximum beträgt. Dieser Effekt muß bei der Integration berücksichtigt werden. Für das Gesamtintegral (und somit für die Abb.31 ) spielt er nur eine untergeordnete Rolle. Kritisch jedoch wird es, wenn man bei einer Arrhenius-Auftragung die Hochtemperaturflanken im Druckbereich  $p \leq 8 \cdot 10^{-5} \text{ Pa}$  erfassen will.

In Abb.32 ist die Arrhenius-Auftragung von Spektrum 4/4 ( $\theta_i = 0,08$ ) dargestellt. Die Integration wurde ohne irgendwelche Annahmen über einen von der Nulllinie abweichenden Verlauf des "Untergrundes" bei 510K abgebrochen ( $\sim 2,5 \cdot 10^{-5} \text{ Pa}$ ) und der Temperaturbereich für die Auswertung auf  $400\text{K} \leq T \leq 470\text{K}$  eingeschränkt. Da bei niedrigen Belegungen die Readsorptionsrate praktisch belegungsunabhängig ist, sind entsprechend den Überlegungen in Abschnitt 4.4.3 nur Auftragungen  $\ln(p/\theta^\nu)$  gegen  $1/T$  dargestellt ( $\nu = 1$  und  $\nu = 2$ ).

Es ist deutlich zu erkennen, daß eine Desorption nach 1. Ordnung ausgeschlossen werden kann. Für eine Desorption nach 1.Ordnung verläuft die Hochtemperaturflanke zu flach. Für eine Auswertung nach 2. Ordnung erhält man aus der Steigung für die Adsorptionsenergie E

$$E = 90,6 \pm 1,7 \text{ kJmol}^{-1}$$

Der angegebene Fehler der Steigung der Regressionsgeraden ist allerdings mehr mathematischer als physikalischer Natur. Eine Ausdehnung der Auftragung über den gesamten vermessenen Temperaturbereich würde den Fehler schnell anwachsen lassen. Ein Vergleich mit dem aus der Halbwertsbreite im Grenzfall  $\varphi = 0$  ermittelten Wert  $E_d = 84,9 \text{ kJmol}^{-1}$  zeigt einen Unterschied von  $\sim 5\%$ . Dies dürfte auch dem wahren Fehler relativ nahe kommen.

Es sei an dieser Stelle nochmals darauf hingewiesen, daß eine Arrhenius-Auftragung keine spezielle Temperatur-Zeit-

funktion erfordert. Es müssen nur  $T(t)$ ,  $p(t)$  und  $n_a(t)$  experimentell bestimmbar sein.

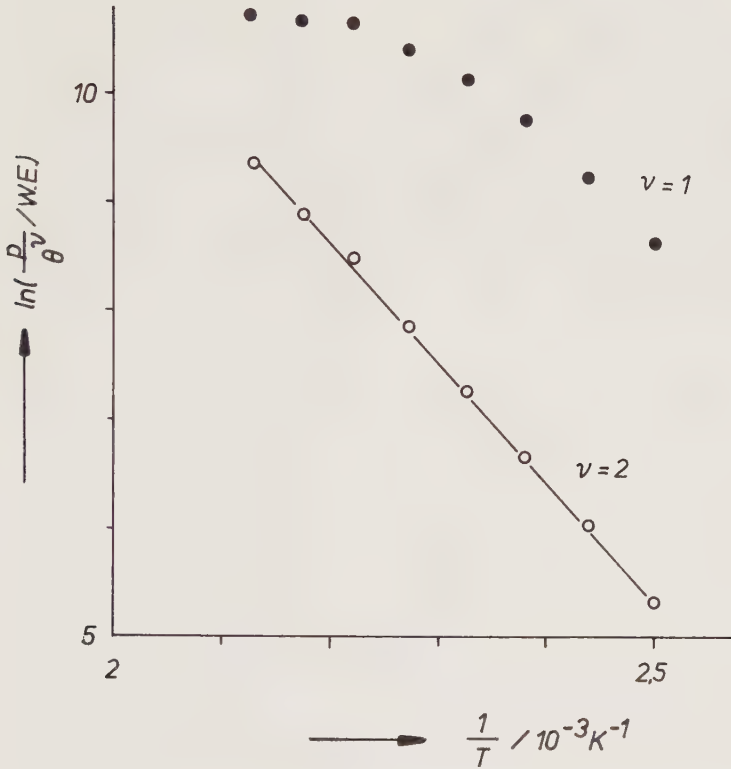


Abb.32: Arrhenius-Auftragung von Spektrum 4/4 nach 1. und 2.Ordnung

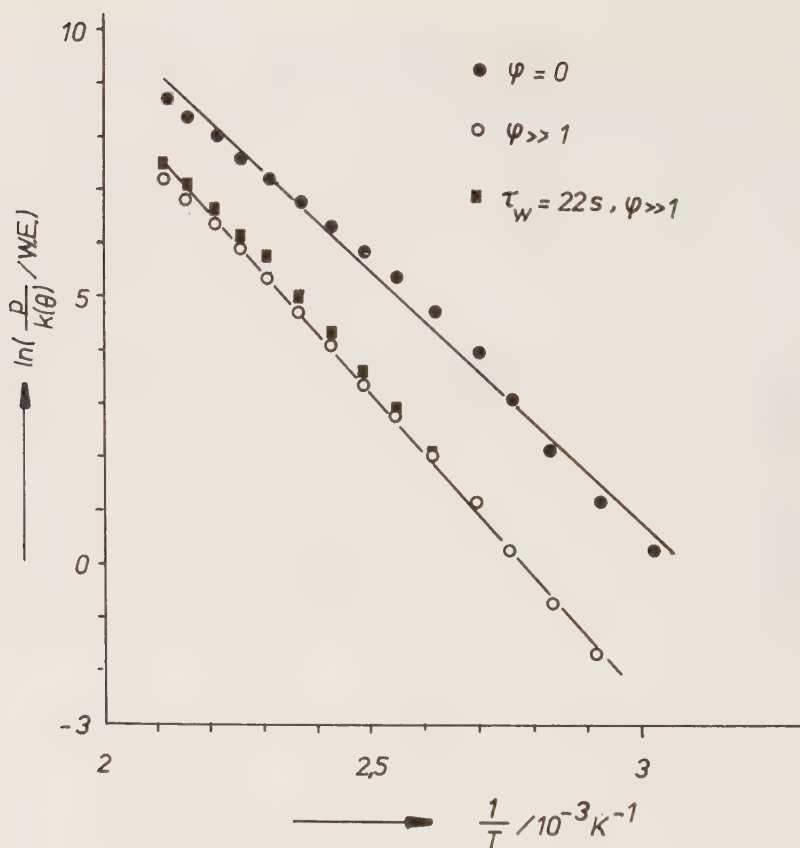


Abb.33: Arrhenius-Auftragung von Spektrum 4/3

In Abb.33 ist eine Arrhenius-Auftragung von Spektrum 4/3 für  $\varphi = 0$  nach 2.Ordnung dargestellt. Die aus der Steigung ermittelte Adsorptionsenergie (Aktivierungsenergie der Desorption) beträgt

$$E_{(d)} = 78,2 \pm 2,2 \text{ kJmol}^{-1}$$

Eine Auftragung für den Fall  $\varphi \gg 1$  und für eine Readsorptionsrate  $\propto (1-2\theta)^2$  mit  $2\theta_i = 0,5$  ergibt

$$E = 92,3 \pm 1,3 \text{ kJmol}^{-1}$$

Aus Abb.33 kann entnommen werden, daß die Auftragung für den Fall  $\varphi \gg 1$  besser durch eine Gerade beschrieben werden kann als die Auftragung für den Fall  $\varphi = 0$ . Zum anderen ist auch hier dem Modell der Vorzug zu geben, das unabhängig von der Anfangsbelegung für verschiedene Spektren die gleichen Werte für die Energie liefert. Vergleicht man die mit beiden Modellen ermittelten Werte für E mit dem für das Spektrum 4/4 ermittelten Wert für die Adsorptionsenergie, so spricht letzterer mit  $90,6 \text{ kJmol}^{-1}$  aus Konsistenzgründen ebenfalls für das Readsorptionsmodell.

Auch hier ist wiederum festzustellen, daß der wahre Fehler in der Bestimmung der Adsorptionsenergien mit Sicherheit größer ist als die angegebenen Werte (Modellabhängigkeit, Integration und Wahl von  $\theta_i$ ).

In Abschnitt 3.2.3 wurde der Einfluß von zeitverzögernden Wandeffekten auf die Gestalt der gemessenen Spektren diskutiert. Obwohl eine genaue, quantitative Diskussion nicht erfolgen kann, ist es dennoch lehrreich, innerhalb des Modells, das zur Gleichung (12)' führt, den Einfluß einer Zeitverzögerung auf die Arrhenius-Auftragung und die aus ihr ermittelten Modellparameter zu untersuchen.

Integriert man Gleichung (12)', so gilt

$$\int_0^t R_d(t') dt' = N_a(0) - N_a(t) = \frac{S_{\text{eff}}}{kT_o} \left( \int_0^t \Delta p_M dt' + \tau_w \Delta p_M(t) \right)$$

Für die Anzahl der zur Zeit t auf dem Film adsorbierten Teilchen

gilt dann

$$N_a(t) = N_a(0) - \frac{S_{eff}}{kT_o} \int_0^t p_M dt' - \frac{S_{eff}}{kT_o} \tau_w p_M(t) \quad (108)$$

Gleichung (108) bedeutet, daß zu einem bestimmten Druck  $p_M$  des Desorptionsspektrums die um  $(S_{eff}/kT_o)\tau_w p_M$  reduzierte Belegung  $N_a$  gehört ( $\Delta p_M \approx p_M$ ). Dies muß in der Arrhenius-Auftragung berücksichtigt werden, was in Abb.33 bei den mit (■) gekennzeichneten Punkten unter Verwendung von  $\tau_w = 22s$  geschehen ist.

Man erhält

$$E' = 94,9 \pm 1,6 kJmol^{-1}$$

Die in Abschnitt 3.2.3 behandelte Zeitverzögerung übt auf die Steigung in der Arrhenius-Auftragung demzufolge nur einen geringen Einfluß aus.

Es muß jedoch betont werden, daß das diskutierte Modell die Zunahme von  $\tau_w$  bei niedrigen Drucken nicht berücksichtigt, und daß für größere Heizraten der genannte Effekt durchaus eine größere Rolle spielen kann.

In Abb.34 ist eine Arrhenius-Auftragung von Spektrum 4/2 durchgeführt. Diese zeigt, daß im gesamten Temperaturbereich keines der beiden Modelle in der Auftragung eine Gerade ergibt. Würde man sich auf den Temperaturbereich oberhalb von  $T_p$  beschränken, so würde die durch diese Punkte gelegte Gerade einer Energie  $E \approx 107 kJmol^{-1}$  entsprechen. Dazu ist zu bemerken, daß die Arrhenius-Auftragung für den Fall  $\Psi \gg 1$  unter der Annahme durchgeführt wurde, daß die Anfangsbelegung  $\theta_i = 0,55$  der Vollbelegung entspricht.

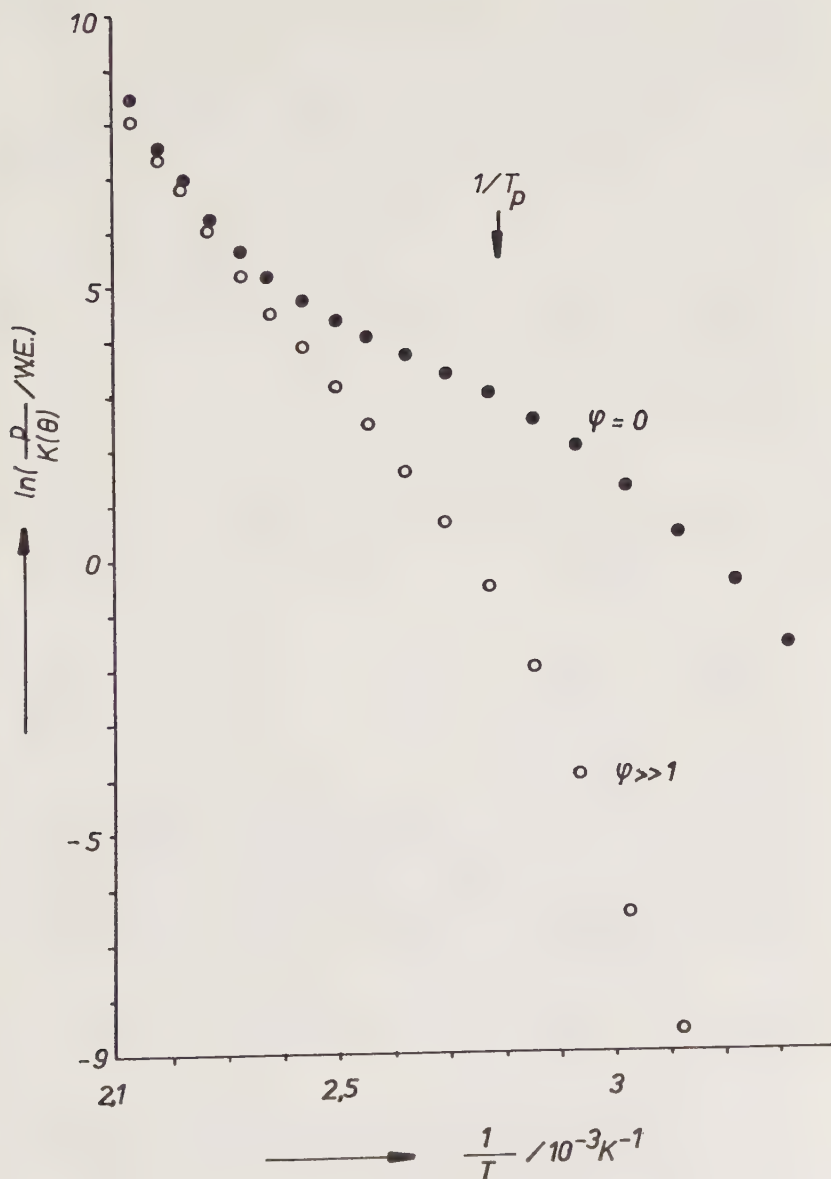


Abb.34: Arrhenius-Auftragung von Spektrum 4/2

An dieser Stelle wird der Rahmen der Anwendbarkeit eines einfachen Langmuir-Modells verlassen. Vom Prinzip her wäre es sicher möglich, ad hoc Belegungsabhängigkeiten einzuführen, die die Kurve so zurechtbiegen, daß eine Gerade entsteht. Zweckmäßig ist dieses Vorgehen jedoch nicht. Die Adsorptions-Desorptions-Prozesse können durchaus eine Raten-gleichung besitzen, die von vornherein eine Arrhenius-Auf-tragung nicht zuläßt (z.B. keine Abspaltbarkeit eines ein-zigen Exponentialfaktors). So kann die Abweichung von der Geradengestalt durchaus einfach dadurch entstehen, daß bei niedrigen Temperaturen ein zweiter Zustand Anteil an der De-sorptionsrate besitzt.

### c) Modellspektrum

In Abb.29 wurden neben dem Spektrum 4/3 auch Punkte (o) ei-ner theoretischen Kurve eingetragen. Die ihr zugrundelie-gende Differentialgleichung lautet mit der Temperatur als Variable ( $\partial dT = dt$ )

$$\frac{d\theta_2}{dT} = -\tilde{k} \frac{\theta_2^2}{(1-\theta_2)^2} \exp(-E/RT) \quad (109)$$

mit den Parametern  $\tilde{k} = 5 \cdot 10^{10} \text{K}^{-1}$ ,  $E/R = 11550 \text{K}$  bzw.  $E = 95,9 \text{kJmol}^{-1}$  und der Belegung  $\theta_2 = 2\theta$ . Die theoretische Kurve wurde in der Darstellung auf die experimentelle Kur-ve 4/3 normiert. Das in Gleichung (109) verwendete Modell entspricht dem bisher diskutierten Readsorptionsmodell.

Erst ab  $T = 460 \text{K}$  ist zwischen der theoretischen und der experimentellen Kurve in der graphischen Darstellung ein Unterschied zu erkennen.

Die im Experiment verwendete Heizrate  $\beta$  betrug  $0,17 \text{Ks}^{-1}$ . Der Vorfaktor der Ratengleichung des gefitteten Modells

beträgt demzufolge  $k^{(0)} = 0,85 \cdot 10^{10} \text{ s}^{-1}$ . Dieser Wert kann verglichen werden mit dem in Abschnitt 4.3.1 berechneten Vorfaktor der Gleichung (79), der bei 300K  $2,2 \cdot 10^{10} \text{ s}^{-1}$  betrug. Letzterer muß wegen  $T \sim 400\text{K}$  mit dem Faktor 2,4 ( $T^3$  - Abhängigkeit) multipliziert werden.  $T \sim 400\text{K}$  wurde für die mittlere Temperatur beim Experiment 4/3 eingesetzt. Es folgt dann

$$k_{\text{exp}}^{(0)} / k_{\text{theor}}^{(0)} \approx 0,16$$

Dies zeigt, daß bei der Annahme eines immobil adsorbierten Zustandes im Rahmen der Hochfrequenznäherung die Zustands-  
summe des adsorbierten Teilchens ( $q_s = 1$ ) mit einem zu kleinen Wert berücksichtigt wird. Im Rahmen des genannten Modells könnte man dann folgern, daß die Schwingungen im Potentialtopf bereits angeregt sind.

### 5.1.3.2 Belegungsabhängigkeit und Vollbelegung

In Abb.35 sind TD-Spektren dargestellt, die alle mit der Heizrate  $10\text{Kmin}^{-1}$  ( $\sim 0,17\text{Ks}^{-1}$ ) gewonnen wurden. Es wurden Spektren ausgewählt, die in ihrem Widerstandsverhalten zueinander korrespondieren, und bei denen im Temperaturbereich der Desorption keine erkennbaren Abweichungen von der Linearität im Temperatur-Zeit-Verlauf auftraten. Dennoch muß erwähnt werden, daß zwischen den Messungen 4/2 und 6/2 in der zum Widerstandsmaximum gehörenden Belegung ein Unterschied von etwa 11% auftrat. Für die Messung 4/2 betrug  $n_{R,\text{max}} = 7,8 \cdot 10^{14} \text{ At.cm}^{-2}$  und für die Messung 6/2 betrug  $n_{R,\text{max}} = 7,0 \cdot 10^{14} \text{ At.cm}^{-2}$ . Für die Spektren 4/3 und 4/4 kann die Belegung am Widerstandsmaximum mit  $\approx 8 \cdot 10^{14} \text{ At.cm}^{-2}$  angenommen werden.

Die Struktur des Spektrums 6/2 legt die Existenz zweier Adsorptionszustände nahe. Zwei getrennte Maxima in TD-Spektren an Filmen wurden zuerst berichtet von Procop und Völter /66/ sowie von Wedler et al. /11/. Diese beiden Zustände

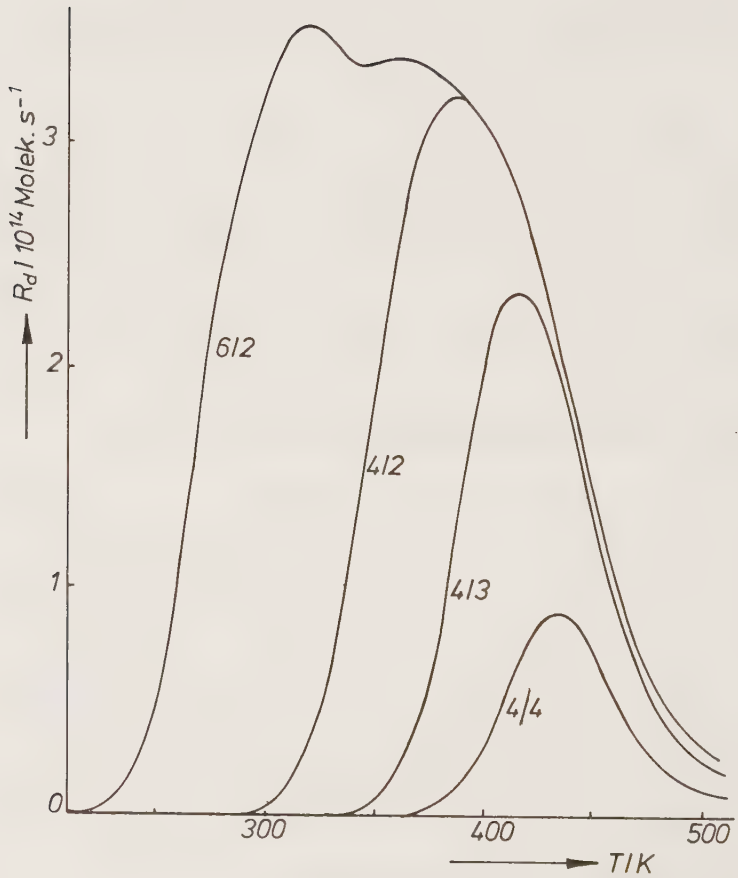


Abb. 35: TD-Spektren in Abhängigkeit von der Anfangsbelegung  
 $\theta_i = 1$  (6/2),  $\theta_i \sim 0,6$  (4/2),  $\theta_i \sim 0,28$  (4/3),  
 $\theta_i \sim 0,09$  (4/4) Angabe der Belegung relativ zu 6/2

wurden als  $\beta_1$  und  $\beta_2$ -Zustand bezeichnet. Vier Jahre später wurde dann die Existenz zweier aufgetrennter Maxima im TD-Spektrum auch bei den Systemen  $\text{Ni}(111)/\text{H}_2$  und  $\text{Ni}(100)/\text{H}_2$  nachgewiesen (/54/).

Es muß jedoch erwähnt werden, daß die genaue Struktur im Maximumbereich bei den damaligen Messungen im eigenen Hause (/11b/) nicht reproduzierbar war. So unterscheidet sich das an einem 7,5nm dicken Film gewonnene Spektrum (kein Minimum) signifikant von dem Spektrum, welches an einem 44nm dicken Film gewonnen wurde (deutliches Minimum).

Auch in dieser Arbeit gelang es nicht, die Struktur des Spektrums 6/2 mit anderen jungfräulichen Filmen zu reproduzieren. Als Beispiel sind in Abb.36 TD-Spektren dargestellt, die nach Vollbelegung mit unterschiedlicher Heizrate gewonnen wurden. Bei den aufgeführten Versuchen stimmen sowohl  $n_{R,\max} \approx 7 \cdot 10^{14} \text{ At.cm}^{-2}$  als auch  $R_{\max}/R \approx 2,7\%$  recht gut überein. Die Zahlen in der Abbildung geben an, um welchen Faktor die Spektren in der Zeichnung gestaucht sind.

In einer 1973 erschienenen Arbeit von Benndorf und Thieme/67/, in der ebenfalls das System  $\text{Ni}/\text{H}_2$  (Aufdampffilme) mit Hilfe der thermischen Desorption untersucht wurde, wird die Auffassung vertreten, daß die gemessenen Schultern von zeitlichen Inhomogenitäten der Heizrate herrühren. Sie machen dafür den Phasenübergang Wasser-Dampf an der Meßzelle verantwortlich. Die in Abb.36 dargestellten Spektren gehören jedoch zu Temperatur-Zeit-Kurven, die zwar im Temperaturbereich 273K - 373K nicht exakt linear, sondern leicht parabolisch verlaufen, aber keine meßbaren Wendepunkte enthalten (relative Meßgenauigkeit  $\sim 0,5\text{K}$ ). Eine leichte Krümmung der  $T(t)$ -Kurve verursacht aber keine prinzipielle Formänderung des Spektrums und wird de facto überdeckt durch eine Vernachlässigung der Temperaturabhängigkeit der Vorfaktoren. Eine ausführliche Diskussion dieses Problemkreises findet im

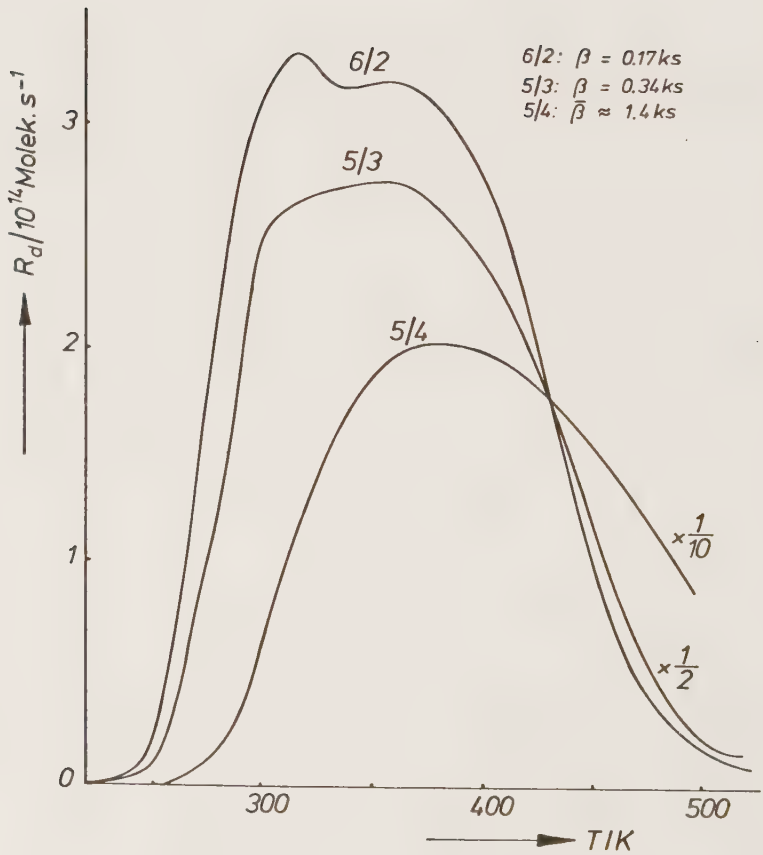


Abb.36: TD-Spektren nach Vollbelegung gewonnen mit unterschiedlicher Heizrate  $\beta$

nächsten Abschnitt statt.

Alle nach Vollbelegung gemessenen TD-Spektren haben mit den in Abb.36 gezeigten gemeinsam

- Gesamtbreite ist für einen Zustand mit einer festen Energie im Rahmen eines einfachen Langmuirmodells zu groß
- Der Maximumbereich zeigt entweder die Struktur von Spektrum 6/2 oder besitzt plateauähnlichen Charakter.

Im folgenden sollen drei einfache Gleichgewichtsmodelle diskutiert werden, von denen erwartet werden kann, daß sie in der Lage sind, diese beiden Sachverhalte zu beschreiben.

#### a) Langmuir-Modell für zwei Zustände

Bereits in Abschnitt 4.3.1 erfolgte die Diskussion dieses Modells für den Spezialfall  $n_{m,1} = n_{m,2}$ . Diese Annahme wird durch die Auswertungen von Teilbelegungsspektren nahegelegt, deren Ergebnisse darauf hindeuten, daß ein Zustand ( $\beta_2$ ) bei  $\theta = 0,5$  vollständig besetzt ist.

Während bei der Anpassung eines Langmuir-Ansatzes an das Spektrum 4/3 "nur" drei Parameter variiert werden mußten ( $k, E$  und  $n_{m,2}$ ), sind es jetzt bereits sechs, bzw. durch die Einschränkung des Modells auf den Spezialfall  $n_{m,1} = n_{m,2}$  noch vier. Um die Variationsmöglichkeiten einzuschränken und um eine Konsistenz zu den vorangegangenen Resultaten zu gewährleisten, wurden für den Zustand "2" die Parameter der Gleichung (109) übernommen und nicht mehr verändert.

Bei der Durchführung der Rechnungen zeigte es sich, daß eine qualitative Übereinstimmung hinsichtlich der Breite mit den experimentellen Ergebnissen dann erhalten wurde, wenn man

eine energetische Auftrennung der beiden Zustände von wenigstens  $18,7 \text{ kJmol}^{-1}$  (2250K) forderte. Eine Aufrechterhaltung der Gesamtbreite ist durchaus auch möglich, wenn man beispielsweise  $E_1$  und entsprechend  $k_1$  erhöht. Dies bewirkt allerdings, da die Halbwertsbreite einer einzelnen Linie mit wachsendem  $\varepsilon_p$  abnimmt ( $T_{p,1}$  soll ja konstant bleiben), eine Erhöhung der Auflösung und widerspricht dann der experimentell gefundenen schlechten Auflösung der beiden Zustände.

In Abb.37 ist eine theoretische Kurvenschar dargestellt, für die folgende Parameter verwendet wurden

$$\begin{aligned} E_1 &= 76,4 \text{ kJmol}^{-1} \quad (E_1/R = 9300\text{K}) \quad k_1 = 0,43 \cdot 10^{10} \text{ s}^{-1} \\ E_2 &= 95,9 \text{ kJmol}^{-1} \quad (E_2/R = 11550\text{K}) \quad k_2 = 0,85 \cdot 10^{10} \text{ s}^{-1} \end{aligned}$$

Für die Differentialgleichung wurde eine Heizrate  $\beta = 0,17 \text{ Ks}^{-1}$  zugrundegelegt. Die Spektren sind für verschiedene Anfangsbelegungen dargestellt. In die Abbildung sind zum Vergleich die experimentellen Kurven der Spektren 6/2 und 4/4 ebenfalls eingetragen.

Das Langmuir-Modell für zwei Zustände geht für  $\theta < 0,5$  in ein reines Langmuir-Modell für einen einzigen Zustand über, wenn  $b_2 \gg b_1$  ist (siehe Gl.(82)). Dann ist auch eine "Einfach"-Auswertung der Spektren, welche mit niedrigen Anfangsbelegungen gewonnen wurden, möglich. Für  $T = 400\text{K}$  gilt für die verwendeten Modellparameter  $b_2/b_1 \approx 555$ .

Variiert man in den Modellrechnungen die Heizrate um den Faktor 2, so bleibt die Auflösung der beiden Zustände im TD-Spektrum praktisch ungeändert. Der strukturelle Unterschied im Maximumbereich zwischen den Desorptionsspektren 5/3 und 6/2 kann somit nicht mit der unterschiedlichen Aufheizgeschwindigkeit erklärt werden.

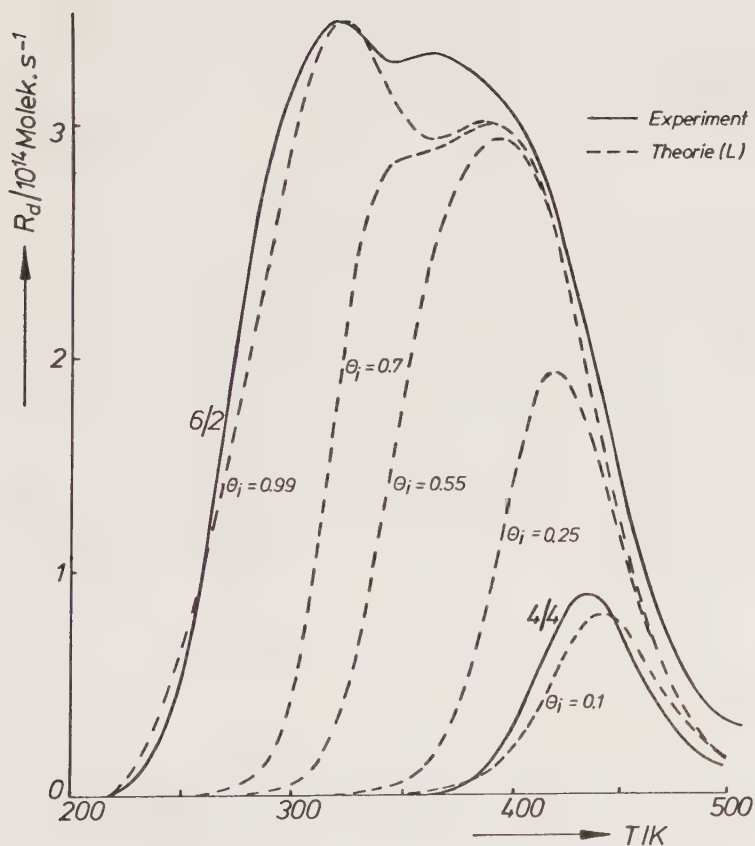


Abb.37: Nach dem Langmuir-Modell berechnete theoretische Spektren. Parameter ist die Anfangsbelegung. Zum Vergleich sind die experimentellen Spektren 6/2 und 4/4 eingetragen

Auch das Symmetrieverhalten von Spektrum 4/2 (siehe Abb.35) paßt nicht zu  $\theta = 0,5 - 0,6$  im Langmuirmodell. Während das gemessene Spektrum 4/2 mit  $\alpha = 0,64$  eine Verbreiterung zu hohen Temperaturen aufweist, sollte im Langmuirmodell durch die Ausbildung des ersten Zustandes ( $\theta_1$ ) die Asymmetrie schwächer werden. Der sich in diesem Modell ergebende Asymmetrieparameter liegt für  $\theta_i = 0,5 - 0,6$  bei  $\alpha = 0,88 - 1,1$ .

b) Ein Zustand - repulsive Adsorbat-Adsorbat-Wechselwirkung

Der vorangegangenen Diskussion im Rahmen eines Langmuir-Modelles lag die Annahme der Existenz zweier unterschiedlicher Adsorptionsplätze zugrunde, deren Zahl für beide Zustände etwa gleich groß ist. In Abschnitt 4.3.2 wurde mit der sogenannten quasichemischen Approximation (QCA) ein Modell diskutiert, welches in realistischer Weise eine Paarwechselwirkung nächster Nachbarn bei der Ableitung der Adsorptionsisotherme mit einbezieht. In Abb.38 sind theoretische Desorptionsspektren dargestellt, welche mit Modellparametern gerechnet wurden, die an das vorangegangene Langmuir-Modell angepaßt sind. Die verwendeten Parameter lauten

$$E(\theta=0) = 95,9 \text{ kJmol}^{-1} \quad k^{(0)} = 0,85 \cdot 10^{10} \text{ s}^{-1}$$

$$w = 1,56 \text{ kJmol}^{-1} \quad z = 6$$

In diese Abb. sind als Beispiele die Experimente 6/2, 4/2 und 4/4 eingetragen. Die Kurven zeigen, daß für Vollbelegung der Anstieg der Desorptionsrate recht gut wiedergegeben wird, nicht jedoch die Struktur im Maximumbereich.

Festzuhalten ist, daß ein Unterschied in der differentiellen Adsorptionsenergie von  $E(\theta=0) - E(\theta=1) = 18,7 \text{ kJmol}^{-1}$  notwendig ist, um die Gesamtbreite der beobachteten Spektren

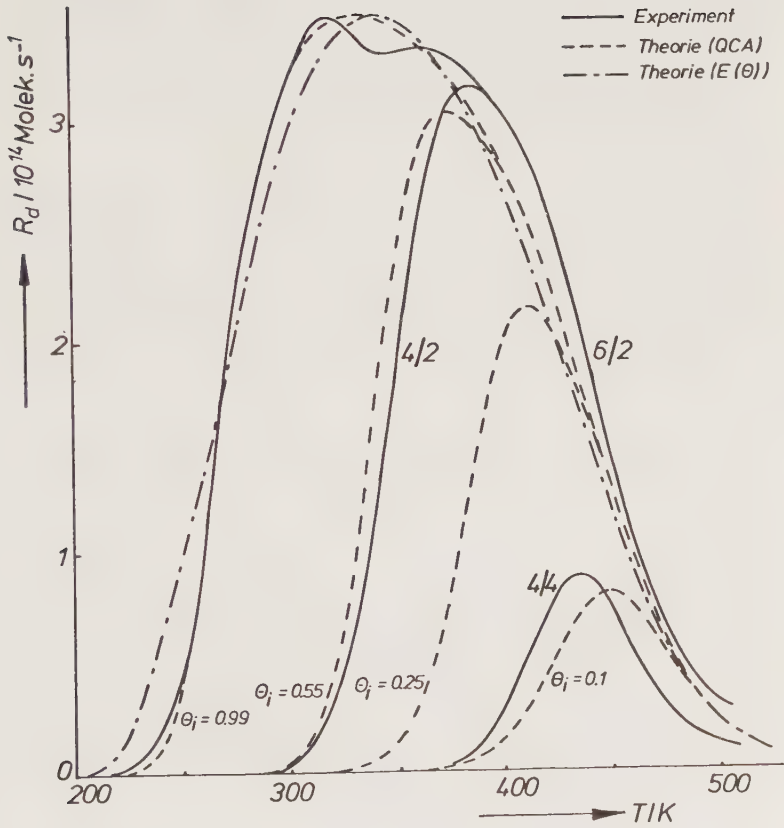


Abb. 38: QCA-Modellspektren im Vergleich mit dem Experiment

zu erklären. In dieser Aussage stimmen das Langmuir-Modell und das QCA-Modell überein. (Vgl. a)

Wählt man die Parameter für das QCA-Modell unabhängig von den Parametern der vorhergehenden Langmuir-Modelle, so bleibt dennoch die Grundform der theoretischen Vollbelegungskurve ähnlich, da Temperaturlage und Breite des Spektrums die Variationsmöglichkeiten der zur Beschreibung erforderlichen Parameter beschränken.

Die Schulterstruktur wird im Rahmen des genannten Modells immer ausgeprägter, je höher die Wechselwirkungsenergie  $w$  ist. Bei höheren Werten von  $w$  kann ein echtes Minimum auftreten (/38/). Im untersuchten Fall ist jedoch  $w$  auf Werte  $w < 1,7 \text{ kJ mol}^{-1}$  wegen der geringen Halbwertsbreite der Vollbelegungspektren beschränkt.

Ebenfalls in Abb.38 eingetragen ist eine theoretische Vollbelegungskurve, die im Rahmen des in Abschnitt 4.2.3 (Gl. (57) und (58)) dargestellten Modells gewonnen wurde. In diesem Modell wird die Adsorbat-Adsorbat-Wechselwirkung durch eine linear von der Belegung abhängige Desorptionsenergie erfaßt. Die Parameter für dieses Modell sind mit den vorangegangenen identisch ( $E(\theta=0) = 95,9 \text{ kJ mol}^{-1}$ ,  $E(\theta=1) = 76,4 \text{ kJ mol}^{-1}$  und  $k^{\text{eq}} = 0,85 \cdot 10^{10} \text{ s}^{-1}$ ). Die Übereinstimmung mit dem Experiment ist in diesem Modell schlechter als in den anderen beiden bisher diskutierten Modellen.

#### c) Zustände kontinuierlich verteilt

Legt man den Modellrechnungen das in Abschnitt 4.3.1c diskutierte Modell zugrunde und verwendet wiederum den Parametersatz, der im Grenzfall kleiner Belegung zum einfachen Langmuir-Modell korrespondiert, so erhält man ein theoretisches Modellspektrum, welches für Vollbelegung eine Kurvenform aufweist, welche deutlich von den experimentellen Spektren abweicht. Die Modellkurve zeigt bei niedrigen Temperaturen

einen viel zu flachen Anstieg der Desorptionsrate mit der Temperatur. Auf eine graphische Darstellung sei deshalb verzichtet.

Für die beiden in a) und b) diskutierten Modelle wurden in Abschnitt 4.3 Beziehungen für die differentielle Adsorptionsenergie als Funktion der Belegung  $\theta$  abgeleitet. In Abb. 39 sind die bei verschiedenen Temperaturen zu erwartenden differentiellen Adsorptionsenergien für das Langmuir- und das QCA-Modell dargestellt, wenn man für die beiden Modelle die in a) und b) für die Berechnung der Desorptionsspektren verwendeten Parameter zugrundelegt.

Das verwendete Langmuir-Modell ergibt bei tiefen Temperaturen eine steile Stufe, die zu höheren Temperaturen immer flacher wird. Die differentielle Adsorptionsenergie im Rahmen des QCA-Modells verläuft bei  $\theta = 0,5$  stets flacher als die differentielle Adsorptionsenergie des Langmuir-Modells. Dies ist der wesentliche Grund dafür, daß nach dem Langmuir-Modell für die Desorptionsspektren eine ausgeprägtere Struktur im Maximumbereich erhalten wird als nach dem QCA-Modell.

Mit Hilfe der vorliegenden Messungen kann eine Entscheidung darüber, ob das Langmuir- oder das QCA-Modell den experimentellen Resultaten näherkommt nicht getroffen werden.

Sieht man von der Feinstruktur der Spektren mit  $\theta_i = 1$  ab, so kann man auch aufgrund der Gestalt der Teilbelegungsspektren keinem Modell eindeutig den Vorzug geben.

In Abb.40 sind die Halbwertsbreite  $w$  und der Asymmetrieparameter für ein Langmuir-Modell mit zwei Zuständen (L) und ein QCA-Modell dargestellt. Die Parametersätze weichen von den bisher diskutierten nur geringfügig ab ( $k^{(c)} = 0,85 \cdot 10^{10} \text{ s}^{-1}$ ,

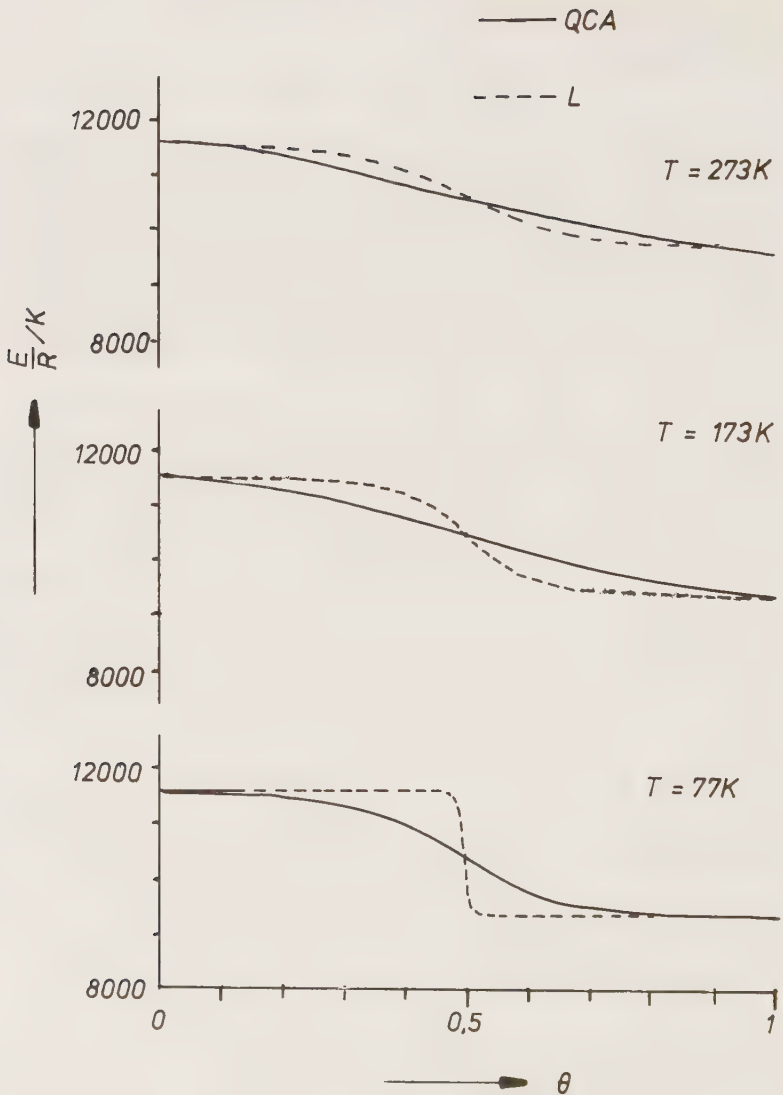


Abb.39: Differentielle Adsorptionsenergien als Funktion der Belegung bei verschiedenen Temperaturen für die diskutierten Desorptionsmodelle

$E_1 = 76,4 \text{ kJmol}^{-1}$ ,  $E_2 = E(0) = 97,1 \text{ kJmol}^{-1}$ ,  $w = 1,66 \text{ kJmol}^{-1}$ ). Während die Halbwertsbreiten der in Tab.2 dargestellten Spektren in Abhängigkeit von der Belegung von beiden Modellen in etwa gleich gut wiedergegeben werden, stimmen für  $\theta_i < 0,26$  die experimentell gefundenen  $\alpha$ -Werte mit einem Langmuir-Ansatz besser überein. Dies kommt auch in Abb.29 zum Ausdruck, wo ein nach dem QCA-Modell mit den in b) verwendeten Parametern berechnetes Spektrum einen etwas zu kleinen Asymmetrieparameter aufweist. Für Spektrum 4/2 kann die Form der Desorptionslinie eher im Rahmen des QCA-Modells als im Rahmen des Langmuir-Modells erklärt werden.

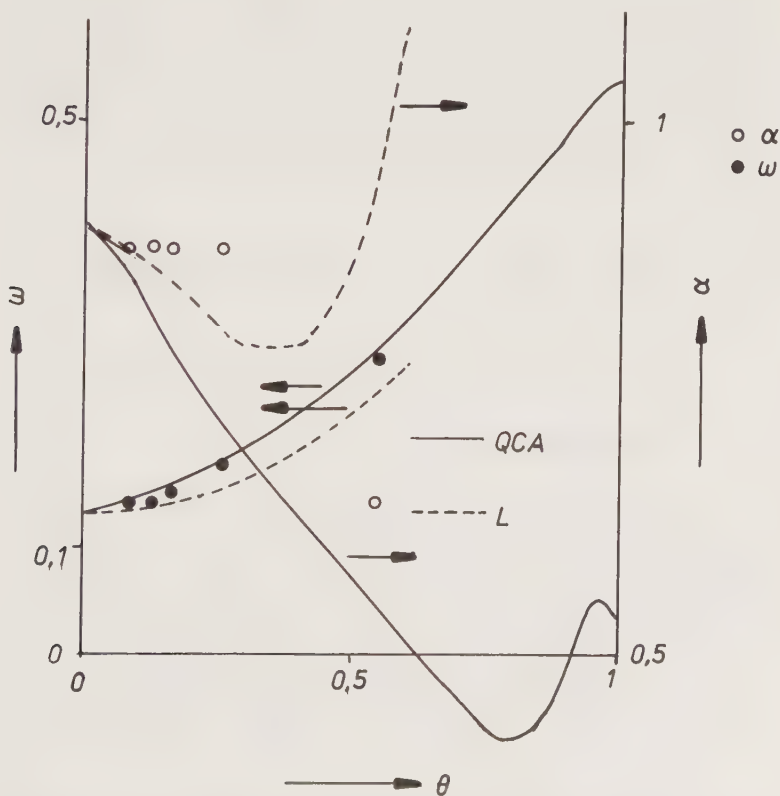


Abb.40: Halbwertsbreite  $w$  und Asymmetrieparameter  $\alpha$  für das QCA- und Langmuirmodell im Vergleich

5.1.4 Beeinflussung der TD-Spektren durch Abweichungen  
des  $T(t)$ -Verlaufes von der Linearität und durch  
eine Temperaturabhängigkeit der Vorfaktoren

a) Nichtlinearer  $T(t)$ -Verlauf

Bei den Messungen war das Ziel, einen linearen  $T(t)$ -Verlauf zu erzeugen. Dies konnte in befriedigender Weise für die bisher diskutierten Teilbelegungsspektren erreicht werden.

Bei vielen Messungen mit  $\theta_i = 1$  zeigte sich jedoch, daß Abweichungen von der Linearität im Temperaturbereich  $0^\circ\text{C} - 100^\circ\text{C}$  auftraten. Probleme dieser Art ergaben sich dann, wenn bei langen Experimentierzeiten bei einer Meßzellentemperatur von  $77\text{K}$  die Eisbildung in der Umgebung der Meßzelle beträchtlich war und versucht wurde, kleine Heizraten ( $8\text{ Kmin}^{-1}$ ) zu realisieren.

Zwei typische Abweichungen vom linearen Verlauf können unterschieden werden

a)  $T(t)$ -Verlauf gekrümmt, keine Wendepunkte

b) Wendepunkte im  $T(t)$ -Verlauf

In Abb.41 sind drei Kurven dargestellt, die als typische Vertreter der beiden Fälle angesehen werden können. Eine Abweichung vom Typ a ist bei Spektrum 6/2 zu beobachten. In Abb.42 ist der  $T(t)$ -Verlauf im Maximumbereich dargestellt. Man erkennt eine leichte Krümmung, die fast am Rand der Ablesegenauigkeit liegt. Diese Krümmung kann auf keinen Fall für die beobachtete Struktur des Spektrums 6/2 im Maximumbereich verantwortlich gemacht werden.

Weitaus schwerwiegender sind Abweichungen vom Typ b.

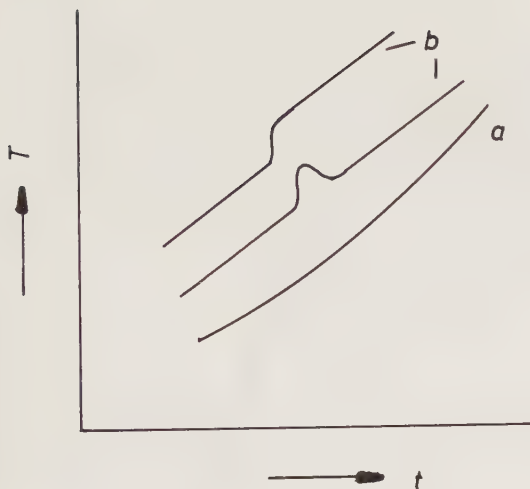


Abb.41: Darst. von typischen Nichtlinearitäten im  $T(t)$ -Verlauf

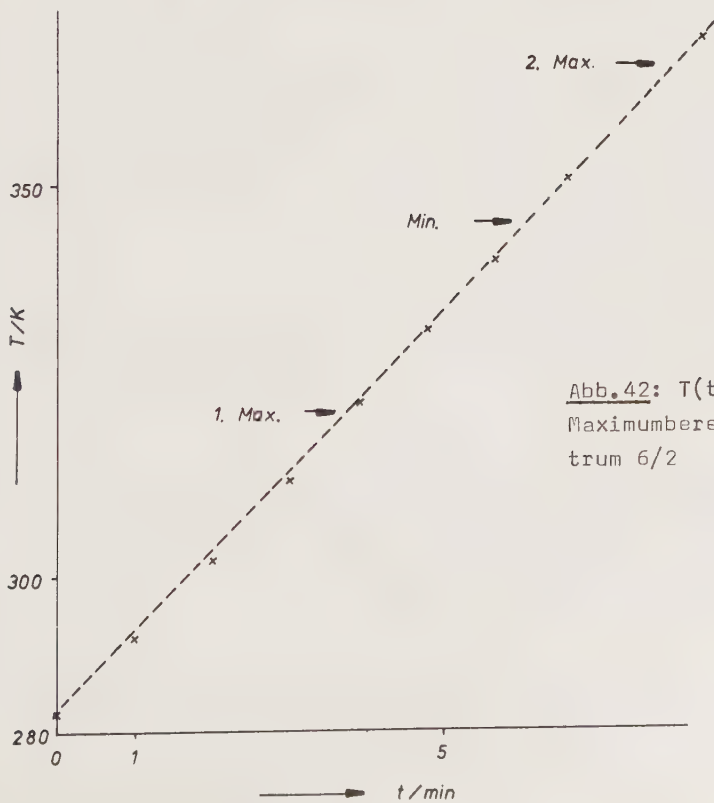


Abb.42:  $T(t)$ -Verlauf im Maximumbereich für Spektrum 6/2

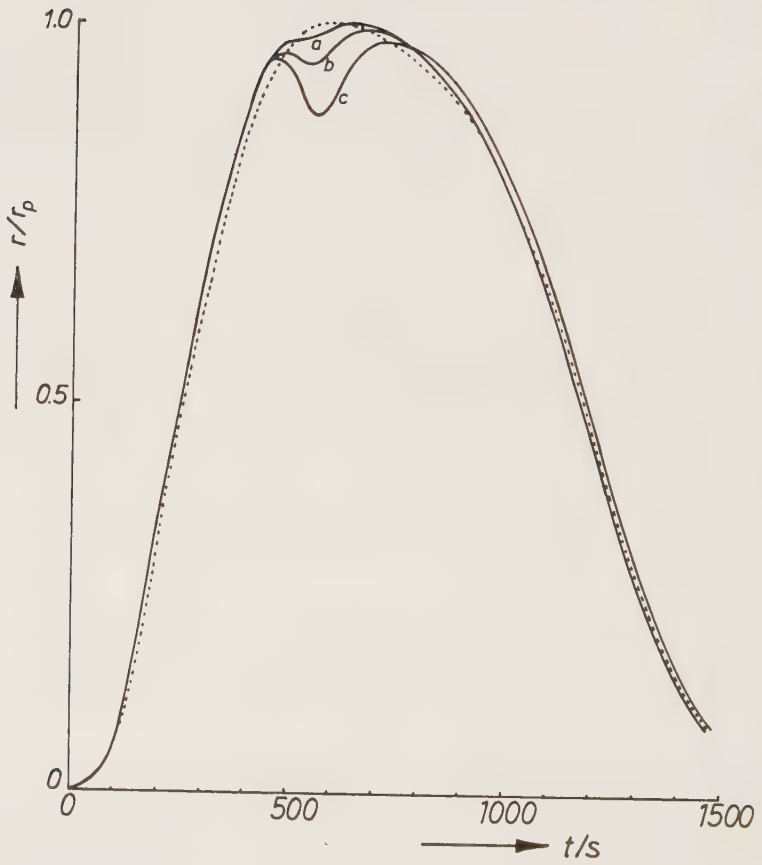


Abb. 43: QCA-Spektren (normiert) und Temperaturstufe bei  $T_Z = 305\text{K}$  gemäß Gl. (110) ( $T_R = 5\text{K}$ ).  
Kurve a  $\Delta T = 1\text{K}$ , Kurve b  $\Delta T = 2\text{K}$ , Kurve c  $\Delta T = 4\text{K}$

In diesem Fall können selbst kleine Temperaturschwankungen signifikante Effekte im zeitlichen Druckverlauf erzeugen. In Abb.43 sind Modellspektren im Rahmen der QCA dargestellt, die gewonnen wurden, wenn man den zeitlichen Temperaturverlauf durch folgende Funktion beschreiben kann (Temperaturstufe)

$$T(t) = T_i + \beta t + \overbrace{\Delta T(1 + \exp((-T_z + (T_i + \beta t))/T_r))}^{\delta T}^{-1} \quad (110)$$

$\beta$  ist dabei die Heizrate,  $\Delta T$  die Höhe der Stufe,  $T_z$  ist die Temperatur in deren Nähe die Stufe liegt und  $T_r$  ist ein Maß für die Steilheit der Stufe. Aus der Abbildung ist zu entnehmen, daß bei genügend steilem Verlauf der Stufe bereits Stufenhöhen  $\Delta T = 1\text{K}$  Schultern auf dem sonst strukturlosen Maximum erzeugen kann.

Eine derartige Temperaturstufe mit  $\Delta T = 4\text{K}$ ,  $T_r = 5\text{K}$  und  $T_z = 305\text{K}$  an der Meßstelle wurde im  $T(t)$ -Verlauf von Messung 5/2 beobachtet. In Abb.44 ist der entsprechende Ausschnitt in der experimentellen  $p(t)$ -Kurve dargestellt. Darüber ist

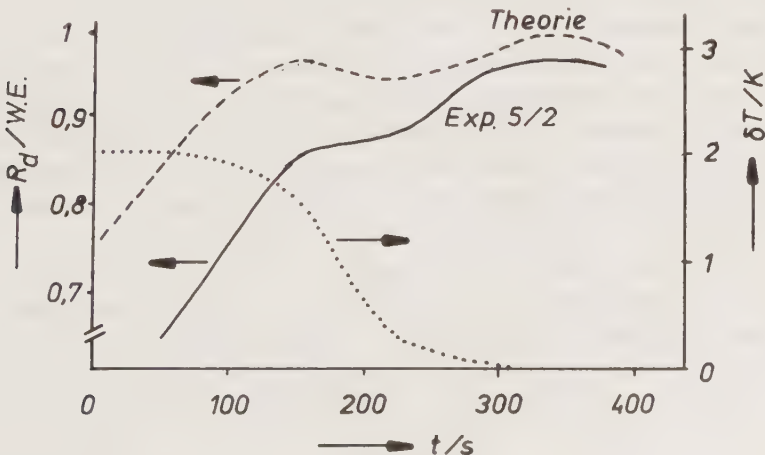


Abb.44: Temperaturstufe bei der Messung 5/2 und die Auswirkung auf das TD-Spektrum

auch eine theoretische Kurve eingezeichnet, bei der eine  $T(t)$ -Funktion gemäß Gl.(110) angenommen wurde. Obwohl eine befriedigende Übereinstimmung zwischen experimenteller und theoretischer Kurve im gesamten Temperaturbereich nicht erreicht werden kann, zeigt sich, daß bereits eine Stufenhöhe von  $\Delta T = 2\text{K}$  in der Lage ist, den Einfluß der Temperaturstufe auf das Spektrum richtig wiederzugeben. In Abb.44 ist diese Temperaturstufe mit eingetragen ( $T = T_i + \Delta T$ ).

Aus weiteren Messungen konnte immer sicher eine Schwankung im Temperatur-Zeit-Verlauf mit einer Schwankung im Druck-Zeit-Verlauf korreliert werden.

Derartige Probleme treten auch auf, wenn man ohne Temperatursteuergerät der Meßzelle einfach eine konstante Heizleistung zuführt. Vermeiden kann man solche Effekte nur, wenn man in unmittelbarer Nähe der Meßzelle Kondenswasser (-eis)-Bildung verhindert, denn Temperaturabweichungen vom Sollwert in der Größenordnung  $\Delta T \sim 1\text{K}$  liegen außerhalb der Empfindlichkeit des Temperatursteuergerätes und lassen sich somit auch nicht innerhalb des Regelkreises aussteuern.

Die von Benndorf und Thieme /67/ vertretene Meinung, daß Temperaturschwankungen für die gemessenen Schultern oder Maxima im  $\text{Ni}/\text{H}_2$ -System verantwortlich sind, kann im Rahmen dieser Arbeit nicht geteilt werden. Abweichungen von der Linearität im  $T(t)$ -Verlauf bewirken nur dann signifikante Störungen des Druckspektrums, wenn diese bei gegebener Amplitude relativ schnell erfolgen. Eine Temperaturstufe mit einer Breite von  $100\text{K}$  und einer Amplitude von  $4\text{K}$  würde sich praktisch nicht mehr bemerkbar machen (siehe gestrichelte Kurve in Abb.43).

## b) Temperaturabhängigkeit der Vorfaktoren

In den bisher durchgeführten Überlegungen und Modellrechnungen wurde stets ein von der Temperatur unabhängiger Präfaktor angenommen. Dies stellt aber eine recht grobe Vereinfachung dar (siehe dazu die Überlegungen in den Abschnitten 4.2.4 und 4.3.1).

In Abb.45 sind Modellspektren gezeigt, die im Rahmen der QCA mit temperaturabhängigen Präfaktoren gerechnet wurden. Die Spektren ändern sich signifikant in ihrer Breite, aber nicht in ihrer charakteristischen Linienform. Bei einer Anpassung der theoretischen Modelle an die Gesamtbreite der gemessenen Spektren würde somit eine Temperaturabhängigkeit des Präfaktors die Größe der Wechselwirkungsenergie (oder die energetische Auftrennung im Langmuir-Modell) beeinflussen. Der Effekt ist aber im Rahmen der erreichbaren Genauigkeit der Modellparameter vernachlässigbar.

Von weitaus größerem Interesse ist die Tatsache, daß die Forderung nach einem linearen  $T(t)$ -Verlauf orientiert war an Auswerteverfahren, die ihrerseits von einer Temperaturkonstanz der Ratenparameter ausgegangen waren (Abschn.4.4). So setzt beispielsweise die Halbwertsbreitenanalyse einen linearen Temperatur-Zeit-Verlauf und einen temperaturunabhängigen Präfaktor voraus. Der dabei bei der Auswertung durch die Annahme der Temperaturkonstanz des Präfaktors gemachte Fehler ist mit dem Fehler vergleichbar, der entsteht, wenn der  $T(t)$ -Verlauf gekrümmt ist und Auswertemethoden verwendet werden, die auf einen linearen  $T(t)$ -Verlauf aufgebaut sind.

Im Experiment sind also bezüglich des  $T(t)$ -Verlaufes Prioritäten dahingehend zu setzen, daß Abweichungen von der Linearität vom Typ b vermieden werden sollen, selbst wenn aufgrund der experimentellen Gegebenheiten damit eine Ab-

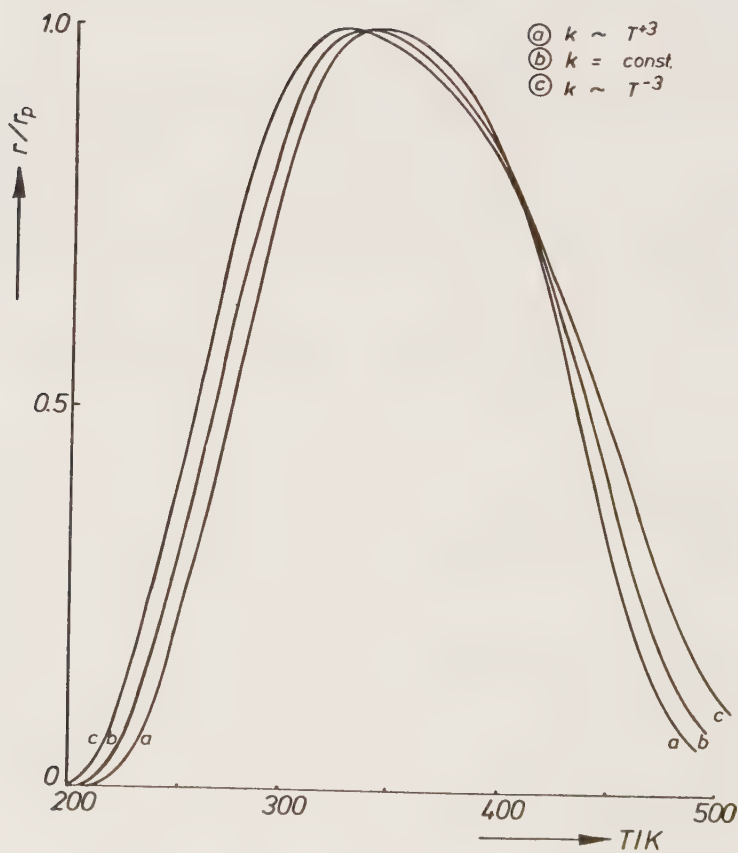


Abb.45: QCA-Modellspektren (normiert) mit temperatur-  
abhängigen Vorfaktoren

weichung vom Typ a verbunden sein sollte.

#### 5.1.5 Isostere Desorptionswärmen

In Abschnitt 4.4.3b wurde eine Methode der Auswertung von TD-Spektren diskutiert, die in einem hohen Maße unabhängig von kinetischen Modellen ist, die Bestimmung der isosteren Desorptionswärmen. Es wurde versucht, dieses Verfahren auf die gemessenen Spektren anzuwenden.

Zur Auswertung können alle Spektren herangezogen werden, die sich an isosteren Punkten in ihrer Desorptionsrate und Temperatur unterscheiden. Dies ist entweder der Fall bei Spektren, die mit gleicher Heizrate, aber unterschiedlicher Anfangsbelegung gewonnen wurden, oder bei Spektren, die mit gleicher Anfangsbelegung aber unterschiedlicher Heizrate gemessen wurden.

Das Hauptproblem ist hierbei die Festlegung der isosteren Punkte. Bei Teilbelegungsspektren kann die wahre Belegung nur mit einem Fehler von etwa 10% angegeben werden. Diese Unsicherheit ist für eine Isosteren-Auswertung zu groß.

Nimmt man an, daß die unterschiedliche Aufnahmekapazität der Filme nicht mit einer Änderung der thermodynamischen Eigenschaften bezüglich der  $H_2$ -Adsorption verbunden ist, und daß die Bedingung der Gleichgewichtsdesorption stets erfüllt ist, so kann man direkt die Desorptionsraten verschiedener Filme an Punkten gleicher Belegung miteinander vergleichen. Es gilt nämlich die Beziehung

$$R_d \approx p_{eq}(\theta, T)$$

Trägt man dann an den isosteren Punkten  $\ln p_{eq}(\theta, T)$  gegen  $1/T$  auf, so erhält man aus der Steigung die aus der Gleichgewichtsthermodynamik bekannte isostere Adsorptionswärme.

Zieht man zur Auswertung nur Vollbelegungsspektren heran ( $\theta_i = 1$ ), so kann man die Belegung  $\theta(t)$  an jedem Punkt des TD-Spektrums dadurch gewinnen, wenn man setzt

$$\theta(t) = \frac{\int_0^{\infty} p(t') dt'}{\int_{t=0}^{\infty} p(t') dt'}$$

Auf diese Art und Weise sollte garantiert sein, daß unabhängig von der Aufnahmekapazität die wahre Belegung an einem beliebigen Punkt des Spektrums bekannt ist. Es sollte sich dabei als Vorteil erweisen, daß die gewonnenen Spektren Gleichgewichtsdesorptionsspektren sind. Eine Isosteren-Auswertung für Filme unterschiedlicher Aufnahmekapazität ist für Nichtgleichgewichtsspektren nicht in einfacher Weise möglich ( $d\theta/dt = -R_d/A\eta_m$ ).

Trotz dieses theoretischen Vorteils für die Auswertung sind die Resultate, die durch eine Variation der Heizrate von  $5 - 20 \text{Kmin}^{-1}$  gewonnen wurden, enttäuschend.

In Abb.46 ist die auf diese Weise ermittelte isostere Adsorptionswärme in Abhängigkeit von der Belegung dargestellt. Auch hier wurden Messungen verwendet, bei denen die Filme ähnliches Widerstandsverhalten aufweisen. Im mittleren Belegungsbereich ( $0,1 \leq \theta \leq 0,6$ ) kann die ermittelte isostere Adsorptionswärme als nahezu unabhängig von der Belegung angesehen werden. Sie beträgt dort etwa  $60 \text{kJmol}^{-1}$ . Dieser Wert ist im Vergleich zu den bisher ermittelten Werten als zu niedrig anzusehen. Zu höheren Belegungen ( $0,6 < \theta \leq 1$ ) hin steigt die isostere Adsorptionswärme an. Dieser Effekt ist mit Sicherheit als ein Artefakt anzusehen. Als mögliche Ursachen können die Unsicherheit in der Kenntnis der Belegung und möglicherweise doch vorhandene Unterschiede der Filme bezüglich ihres Adsorptionsverhaltens angesehen werden. Auf letzteres deutet auch die Tatsache hin,

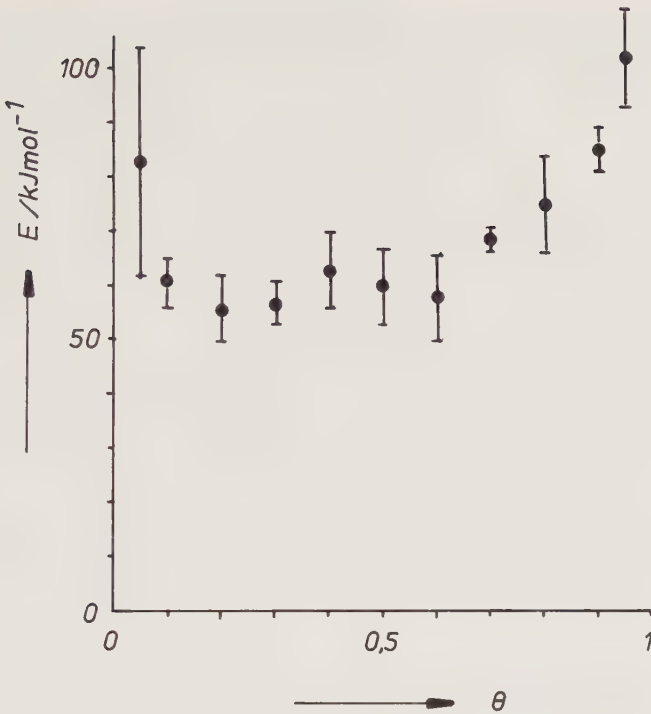


Abb.46: Isostere Adsorptionswärmen in Abhängigkeit von der Belegung

daß die Struktur der Spektren im Maximum nicht immer reproduziert werden konnte.

Um identische Substratbedingungen zu erzeugen, müßten mehrere Desorptionsspektren an einem Film gewonnen werden, der bei der maximalen bei der Desorption erreichten Temperatur getempert wurde. Dies wurde durchgeführt, und die Ergebnisse sind im nächsten Abschnitt dargestellt.

## 5.2 Messungen an hochausgetemperten Filmen

### 5.2.1 Herstellungsbedingungen und Eigenschaften der Filme

Eine der wesentlichen Schwierigkeiten bei der Auswertung von Desorptionsspektren von jungfräulichen Filmen war die mit einer Streuung der Aufnahmekapazität verbundene Unsicherheit in der Kenntnis der Belegung  $\theta$ . Es ist daher wünschenswert, für die Desorption im System Ni/H<sub>2</sub> mehrere Desorptionsspektren an einem Film aufzunehmen. Dazu ist es allerdings erforderlich, den Film bei einer Temperatur zu tempern, die über der maximalen bei der Desorption erreichten Temperatur liegt, um für die aufeinanderfolgenden Desorptionen möglichst identische Substratbedingungen vorzufinden.

Die Filme wurden bei 77K aufgedampft und bis zur Tempertemperatur  $T = 520\text{K}$  mit einer Heizrate von  $20\text{Kmin}^{-1}$  aufgeheizt. Die Temperzeit betrug 30min.

Filme im Schichtdickenbereich  $d \leq 10\text{nm}$  kommen für eine so hohe Tempertemperatur nicht in Betracht. Mißt man bei solch dünnen Filmen, wie sie auch bei den Messungen an jungfräulichen Filmen vorlagen, den Widerstand als Funktion der Temperatur, so erkennt man im  $R(T)$ -Verlauf bei Temperaturen oberhalb der ursprünglichen Tempertemperatur (373K) zunächst eine Verflachung, die dann bei Temperaturen  $T > 450\text{K}$  in einen sehr steilen Verlauf übergeht (Aufreißen der Filme). Beim erneuten Abkühlen auf 77K ist dann der Filmwiderstand erheblich größer als der ursprüngliche Wert. Um einen derartigen Effekt zu verhindern, wurden Filme im Schichtdickenbereich von 40nm hergestellt.

Die Monoschichtaufnahmekapazität dieser Filme lag bei etwa 50 - 60% der Aufnahmekapazität der in Abschnitt 5 diskutierten Filme und ist somit vergleichbar mit der Aufnahmekapazität des Filmes 5/8 (siehe Abb.27). Auch das Widerstandsverhalten der hochausgetemperten Filme zeigte Verwandtschaft

zum Widerstandsverhalten von Film 5/8 (reversible Widerstandsabnahme bei Gleichgewichtsdrucken  $p_{eq} \geq 5 \cdot 10^{-2} \text{ Pa}$ ).

### 5.2.2 Reproduzierbarkeit der Spektren

Während in Abschnitt 5.1.2 Spektren von verschiedenen Filmen miteinander verglichen wurden, ist es jetzt von besonderem Interesse, verschiedene Spektren zu vergleichen, die an einem Film gewonnen wurden.

In Abb.47 sind zwei Spektren dargestellt, die sich in der Zahl der vorangegangenen Adsorptions-Desorptions-Zyklen unterscheiden. Sie wurden bei einer Heizrate von  $20 \text{ Kmin}^{-1}$  gewonnen. Der  $T(t)$ -Verlauf ist für beide Spektren praktisch identisch. Spektrum a ist das erste Desorptionsspektrum (Vollbelegung). Spektrum b ist ein Desorptionsspektrum, welches beim 5. Adsorptions-Desorptions-Zyklus (jeweils Vollbelegung) gewonnen wurde.

Man erkennt zwar eine Modifikation der Struktur im Maximumbereich, jedoch keine Schnittpunkte. Gleichzeitig ist zu sehen, daß Spektrum b eine geringere desorbierende Teilchenzahl widerspiegelt.

Das Auftreten von Schnittpunkten war jedoch nicht bei allen Messungen zu vermeiden. Sie traten dann auf, wenn man bei Variation der Anfangsbelegung von niedrigen zu höheren Werten von  $\theta$  überging. Dies liegt daran, daß die Monoschichtaufnahmekapazität des Films von Messung zu Messung unterschiedlich war. Das erkennt man auch aus Tab.3, in der die Aufnahmekapazität eines Films in Abhängigkeit von der Zahl der vorausgegangenen Adsorptions-Desorptions-Zyklen dargestellt ist. Dies zeigt, daß auch bei den hochausgetemperten Filmen jedes Desorptionsspektrum unter veränderten Substratbedingungen gemessen wurde.

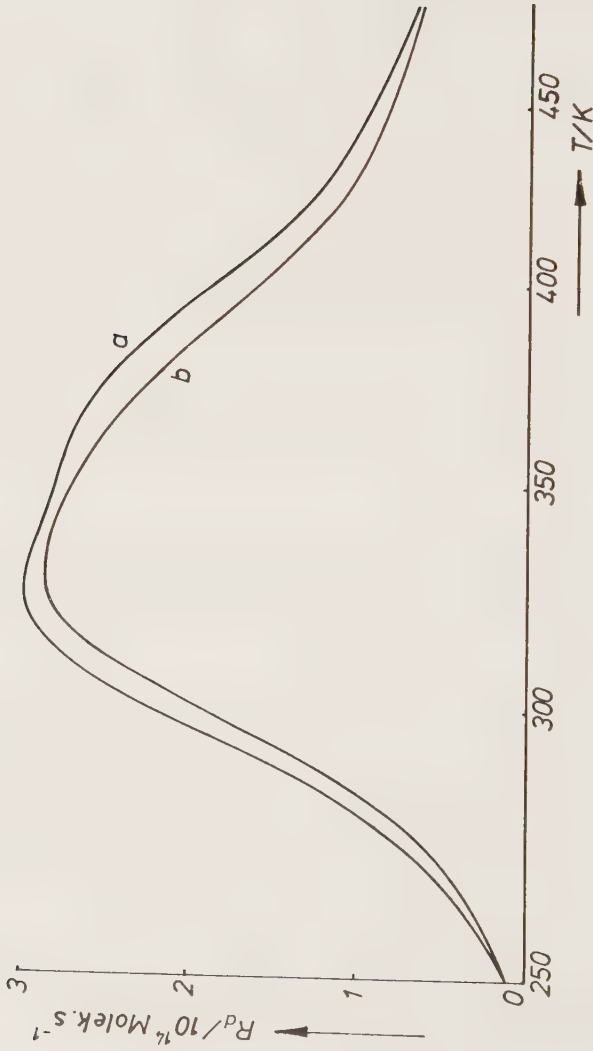


Abb. 47: An einem Film gewonnene TD-Spektren mit identischer  $T(t)$ -Funktion. Kurve a 1. Desorption, Kurve b 5. Desorption

| Messung                                                                                                      | Spektrum |      |      |      |      |      |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------|------|------|------|------|------|
|                                                                                                              | a        |      |      |      | b    |      |
|                                                                                                              | 1        | 2    | 3    | 4    | 5    | 6    |
| Gesamtzahl<br>der adsorb.<br>H <sub>2</sub> -Mol./10 <sup>17</sup><br>(nicht ab-<br>pumpbar bei<br>77K, Ni9) | 1,49     | 1,47 | 1,39 | 1,35 | 1,19 | 1,14 |

Tab.3: Monoschichtaufnahmekapazität von Ni9  
in Abhängigkeit der vorangegangenen  
Adsorptions-Desorptions-Zyklen

### 5.2.3 Desorptionsspektren und ihre Auswertung

Abb.48 zeigt eine Serie von TD-Spektren, die mit einer Heizrate  $\beta = 10 \text{Kmin}^{-1}$  an einem 40,6nm dicken Film gewonnen wurden. In der Abbildung sind die Spektren nach der Reihenfolge der Messungen durchnummeriert. Vergleicht man diese Spektren mit den Spektren der jungfräulichen Filme in Abb.35, so stimmen diese in der Gesamtbreite und der Temperaturlage überein. Auffallend sind jedoch die deutliche Struktur im Maximumbereich, die in allen Messungen reproduziert werden konnte, und der klar zu erkennende Aufbau einer Schulter am Niedertemperaturrand, wenn man die Anfangsbelegung erhöht. Ein Unterschied zwischen den Spektren der jungfräulichen Filme und den Wiederbelegungsspektren der hochausgetemper-ten Filme besteht auch im Bereich  $T \geq 470\text{K}$ , wo letztere etwas flacher verlaufen.

#### a) Auswertung von Einzelspektren

In Abb.49 sind die Desorptionsenergien dargestellt, die man erhält, wenn man im Belegungsbereich  $\theta \leq 0,37$  zur Auswertung die Halbwertsbreitenanalyse aus Abschnitt 4.4.2 zugrundelegt.

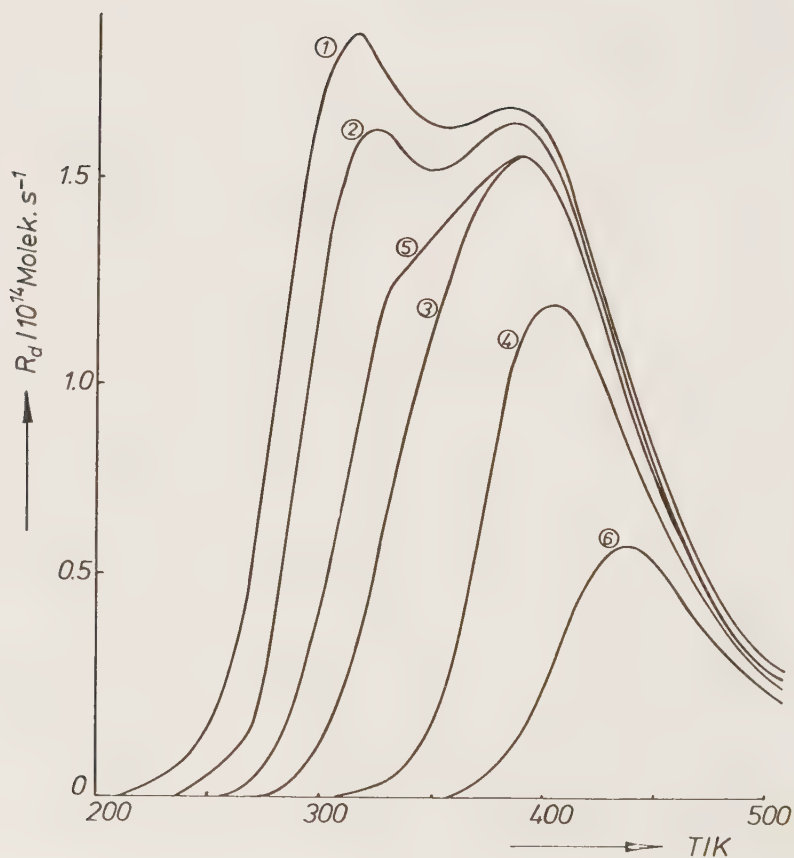


Abb. 48: TD-Spektren an einem 40,6nm dicken Film.  
 Variation der Anfangsbelegung  $\theta_i = 1 \quad 0,85$   
 $0,67 \quad 0,57 \quad 0,34 \quad 0,15$

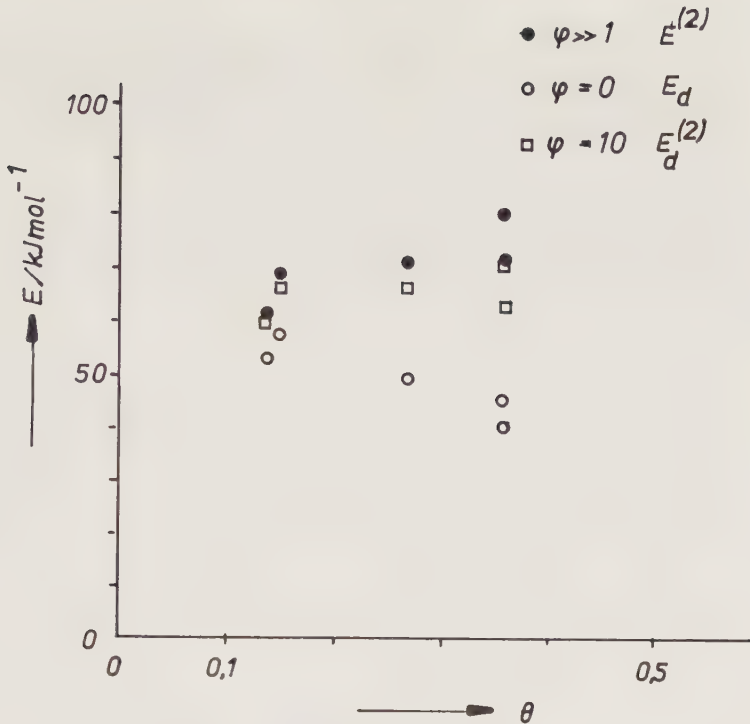


Abb.49: Aus der Halbwertsbreitenanalyse ermittelte Desorptionsenergien in Abhängigkeit von der Anfangsbelegung

Mit keinem der in Abschnitt 5.1.3.1 vorgestellten Modelle lassen sich befriedigende, konsistente Resultate erzeugen. Am günstigsten liegen die Verhältnisse bei  $\varphi = 10$ . Eine Möglichkeit der Interpretation besteht darin, einen kleinen Anfangshaftkoeffizienten  $s_0$  anzunehmen. Um  $\varphi = 10$  zu erhalten, müßte  $s_0$  zu  $s_0 = 0,001$  angenommen werden.

Die Asymmetrieparameter der Spektren liegen mit  $0,61 \leq \alpha \leq 0,65$

für die Grenzfälle  $\varphi \gg 1$  und  $\varphi = 0$  zu niedrig. Die niedrigen Werte für den Asymmetrieparameter scheinen zwar auf  $\varphi \sim 10$  hinzuweisen, doch sind auch hier die gefundenen Werte für die niedrigen Anfangsbelegungen ( $\theta_i \leq 0,27$ ) zu klein. Als Mittelwert der Auswertung für  $\varphi = 10$  erhält man für die Desorptionsenergie  $E_d^{(2)} = 65,6 \text{ kJmol}^{-1} \pm 10\%$ . Dieser Wert ist im Vergleich zu den an jungfräulichen Filmen ermittelten Werten um etwa  $22 - 30 \text{ kJmol}^{-1}$  niedriger.

#### b) Isostere Desorptionsenergien

Die eigentliche Motivation für die Herstellung hochausgetemperter Filme lag in der Vermutung, mit ihnen unter identischen Substratbedingungen mehrere Spektren gewinnen zu können, welche für eine Isosterenauswertung brauchbar sind. Da jedoch die Aufnahmekapazität von Messung zu Messung (bei ein und demselben Film) abnahm, blieb das Hauptproblem des Auswerteverfahrens, nämlich die Bestimmung der Belegung, im Prinzip bestehen.

Zunächst wurde versucht, für eine Isosterenauswertung Spektren zu verwenden, die am gleichen Film mit unterschiedlichen Anfangsbelegungen und jeweils gleicher Heizrate gewonnen wurden. Die Resultate waren jedoch unbrauchbar. Die Desorptionsenergie zeigte singuläres Verhalten an solchen Belegungspunkten, an denen die Anfangsbelegung eines Teilbelegungsspektrums erreicht war. Dies mag unter anderem an einem für eine Arrhenius-Auftragung zu geringen Temperaturbereich liegen, möglicherweise jedoch auch an einer doch vorhandenen Signaldeformation an den Flanken des Desorptionsspektrums.

Um den für die Arrhenius-Auftragung verfügbaren Temperaturbereich zu erhöhen und isostere Punkte für den gesamten Belegungsbereich von jedem Spektrum zu erhalten, wurden Messungen durchgeführt, die mit Vollbelegung als Anfangsbelegung gewonnen wurden und bei denen die Heizrate variiert wurde.

Für die Auswertung wurden Spektren herangezogen, die mit einer Heizrate  $2\text{Kmin}^{-1} \leq \beta \leq 20\text{Kmin}^{-1}$  gewonnen wurden. Allen Spektren war gemeinsam, daß eine deutliche Auftrennung in zwei Maxima vorlag.

In Abb.50 ist das Ergebnis der Isosterenauswertung (Ni9) dargestellt. Die Werte zeigen bei niedrigen Belegungen einen Anstieg der Desorptionsenergie, ab  $\theta = 0,4$  ein kon-

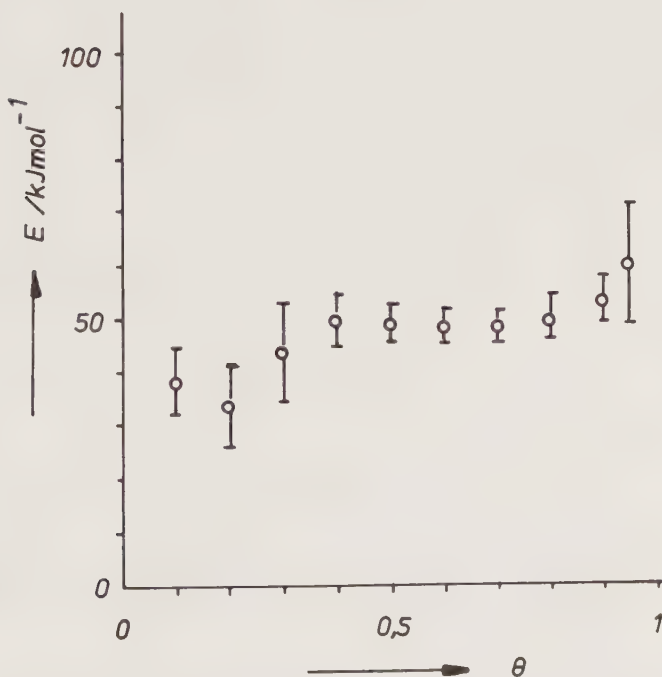


Abb.50: Isostere Desorptionsenergien in Abhängigkeit von der Belegung (hochausgetemperter Film Ni9)

stantes  $E$  von  $50 \text{ kJmol}^{-1}$ , um dann gegen  $\theta = 1$  erneut anzusteigen. Auffällig ist wiederum, daß an den Flanken ( $\theta \leq 0,4$  und  $\theta \geq 0,8$ ) ein nicht erwarteter  $E(\theta)$ -Verlauf zu beobachten ist. Der Unterschied zu den aufgrund der Halbwertsbreitenanalyse ermittelten Energiewerten ist jedoch nicht mehr so groß wie der Unterschied, der sich zwischen den beiden Auswertemethoden bei der Anwendung auf die Messungen an jungfräulichen Filmen ergab.

Nimmt man an, daß alle Spektren unter gleichen thermodynamischen Bedingungen gewonnen wurden (nur dann ist die genannte Isosterenauswertung legitim), so können (wie auch bei der Isosterenauswertung von Messungen an jungfräulichen Filmen) die niedrigen Werte für die Desorptionsenergie folgende Ursachen haben:

- Temperaturmessung

Thermoelement zeigt nicht die wahre Filmtemperatur an, sondern geht "vor". Der Temperaturgradient von der Meßstelle zum Film wird mit zunehmender Heizrate größer. Dies hat eine zu geringe Steigung in der Arrhenius-Auftragung zur Folge.

- Bestimmung der Belegung

Zeitverzögerungseffekte bewirken eine Störung der Proportionalität zwischen  $R_d$  und  $p$ .

Die unterschiedliche Aufnahmekapazität verursacht einen nichtvernachlässigbaren Fehler in der Bestimmung der Belegung.

An dieser Stelle ist es wichtig darauf hinzuweisen, daß aufgrund der für jedes Spektrum vorliegenden unterschiedlichen Aufnahmekapazität die Isosteren-Auswertung nur unter den Bedingungen der Gleichgewichtsdesorption erlaubt ist.

Bei den Messungen wurde stets der Widerstand des Filmes und der Zuleitungen als Funktion der Zeit gemessen. Prinzipiell könnte also letzterer zur Messung der Temperatur herangezogen werden. Nimmt man an, daß bei kleinen Heizraten ( $2\text{Kmin}^{-1}$ ) der kleinste Fehler in der Temperaturmessung gemacht wird, so kann man dort den Widerstand  $R$  als Funktion der Temperatur  $T$  bestimmen. Geht man nun zu höheren Heizraten über, so ergab sich ein zwischen der am Thermoelement gemessenen Temperatur und dem zur gleichen Zeit gemessenen Widerstand eine Verschiebung gegenüber dem  $R(T)$ -Zusammenhang bei der langsamsten Heizrate derart, daß der Widerstand eine niedrigere Temperatur anzeigte als das Thermoelement. Bei höheren Temperaturen wurde die auf diese Weise vermutete Temperaturdifferenz wieder geringer. In Abb.51 ist diese Differenz der bei jeweils gleichem Gesamtwiderstand  $R$  gefundenen Thermo-spannung zwischen der Messung mit der kleinsten Heizrate ( $2\text{Kmin}^{-1}$ ) und den Messungen mit höheren Heizraten als Funktion dieses Widerstandes aufgetragen. Bei der Heizrate  $\bar{\theta} = 20\text{Kmin}^{-1}$  wurden zwei Messungen durchgeführt, die sich durch die Zahl der vorangegangenen Desorptionen unterscheiden (●): keine vorangegangene Desorption; (○): vier vorangegangene Desorptionsmessungen). Diese Reproduzierbarkeit zeigt, daß keine Tempereffekte in Bezug auf den Widerstand auftraten, obwohl bei jeder Desorptionsmessung kurzzeitig die ursprüngliche Tempertemperatur erreicht wurde.

Der Versuch, diesen Effekt in der Arrheniusauftragung zu berücksichtigen, führte zu einer Umkehr der Steigungen und führte somit zu unbrauchbaren Ergebnissen. Die Tatsache, daß der  $R(T)$ -Zusammenhang für die verschiedenen Messungen keine jeweils konstante Temperaturabweichung ergibt, ist ebenfalls nicht zu verstehen. Es ist anzunehmen, daß während des Aufheizens im Film Spannungen entstehen und daß der Widerstand nicht trägheitslos den jeweils zu einer bestimmten Temperatur gehörenden Wert einnimmt. Während einer TD-Messung ist also der Filmwiderstand zur Temperaturmessung ungeeignet.

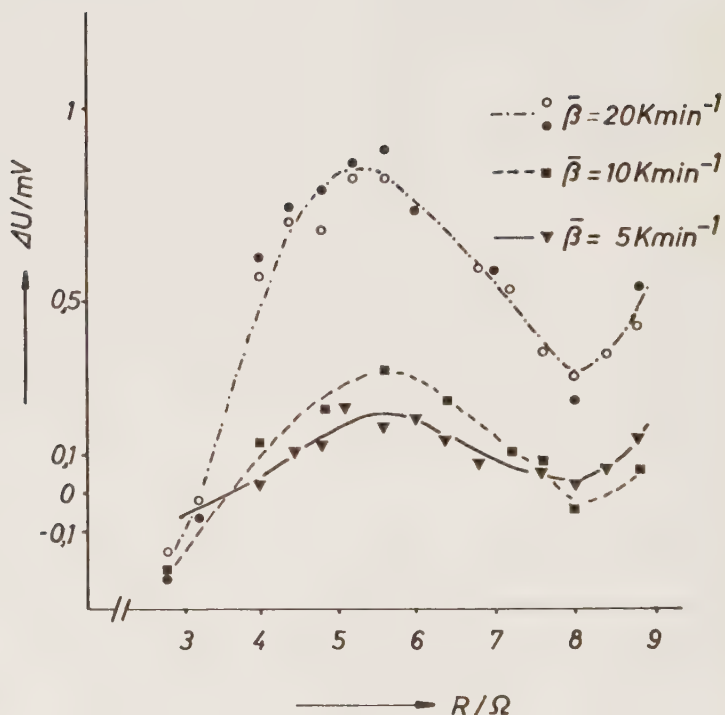


Abb.51: Differenz der bei verschiedenen Heizraten  $\bar{\beta}$  zur für  $\bar{\beta} = 2 \text{ Kmin}^{-1}$  gemessenen Thermospannung in Abhängigkeit vom Gesamtwiderstand (Film + Zuleitungen)  $R$

Für das 2. Argument, daß im wesentlichen die Unkenntnis der Belegung für die Schwierigkeiten bei der Auswertung verantwortlich ist, spricht auch die Tatsache, daß bei den über die Belegungsabhängigkeit der Spektren bei identischer Heizrate gewonnenen isothermen Desorptionsenergien analoge Unstimmigkeiten resultierten.

c) Langmuir-Modell

In Abb.52 ist das bereits in Abschn.5.1.3.2 diskutierte Langmuir-Modell (identische Parameter!) zum Vergleich zusammen mit den bereits in Abb.48 gezeigten experimentellen Spektren dargestellt. Trotz der aufgrund der Halbwertsbreitenanalyse zu erwartenden völlig anderen Energielage des  $\beta_2$ -Zustandes zeigt sich, daß eine relativ gute Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment erzielt werden kann. Bei hohen Temperaturen fällt jedoch auf, daß die experimentellen Kurven flacher abfallen als die theoretischen. Dieser flache Abfall ist im wesentlichen für die kleinen Asymmetrieparameter und die hohen Halbwertsbreiten (niedrigen Energien gemäß der Halbwertsbreitenanalyse) verantwortlich. Ob sich hier eine Wasserstoffdesorption aus einem anderen Zustand mit der Desorption aus dem  $\beta_2$ -Zustand überlagert, kann aus den vorliegenden experimentellen Daten nicht gefolgert werden. Sollte dies der Fall sein, sind die aus den Halbwertsbreiten ermittelten Energieparameter mit Sicherheit als zu niedrig anzusehen.

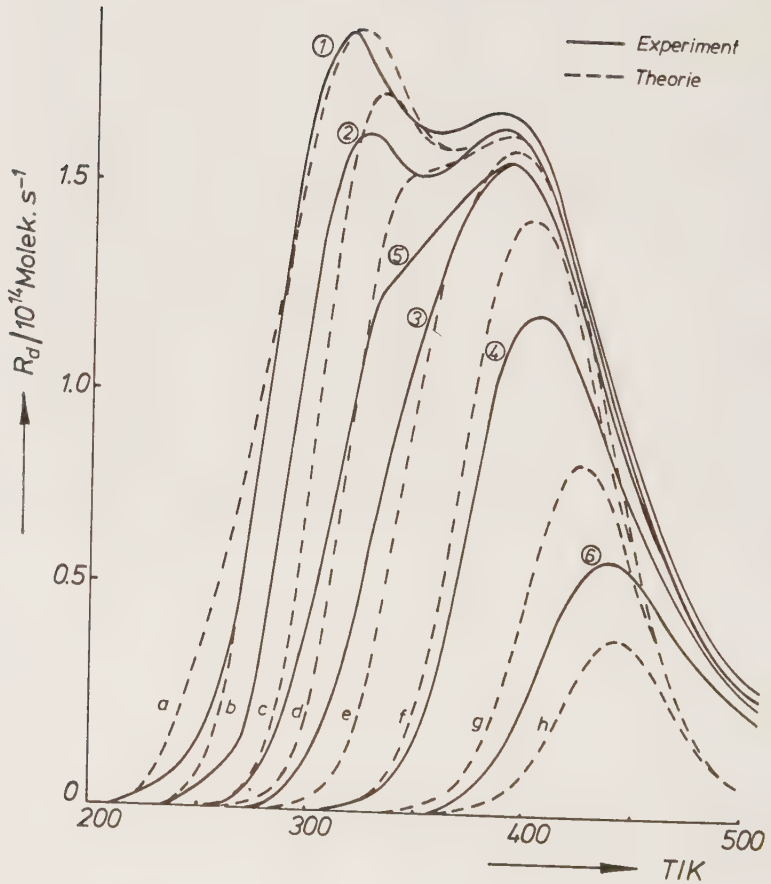


Abb. 52: Langmuir-Modell im Vergleich mit den experimentellen Spektren. Die Anfangsbelegungen für die Modellkurven sind 0,99 0,9 0,8 0,7 0,55 0,4 0,2 0,1

## 6 Diskussion der Ergebnisse und Vergleich mit der Literatur

### 6.1 Desorptionsspektren im Vergleich mit der Literatur

#### a) Filme

In Abb.53 sind Desorptionsspektren von unterschiedlich präparierten Filmen nach Vollbelegung zum direkten Vergleich dargestellt. Desorptionsspektrum a wurde an einem jungfräulichen Film (6/2) gewonnen. Spektrum b ist das Vollbelegungsspektrum an einem bei  $250^{\circ}\text{C}$  getemperten Film. Spektrum c wurde an einem Film gewonnen, der auf einen bereits vorhandenen Ni-Film aufgedampft worden war. (Alle Spektren gehören zu einer Heizrate  $\beta \sim 10\text{Kmin}^{-1}$ .)

Bei Adsorptions-Desorptions-Messungen an aufeinander aufgedampften Filmen ( $AT = 77\text{K}$ ,  $TT = 373\text{K}$ ) war am Ende des 1. Desorptionsexperimentes der Widerstand des 1. Filmes praktisch unendlich groß. Auf diesen nicht mehr zusammenhängenden Film wurde dann erneut bei  $77\text{K}$  ein Film aufgedampft. Trotz Zunahme der Schichtdicke und Tempern war der Widerstand der nächsten Filme stets höher als der Widerstand des vorhergehenden.

Kurve c gehört zum 4. Film eines derartigen Aufdampf-Adsorptions-Desorptionszyklus. Bei diesen Filmen konnte eine deutliche Auftrennung in zwei Zustände festgestellt werden. Der Aufbau eines zweiten Zustandes ( $\beta_1$ ) bei niederen Temperaturen korreliert auch im Falle der aufeinandergedampften Filme mit einer Belegung über das Widerstandsmaximum hinaus.

Während die Spektren a und b einander sehr ähnlich sind (sieht man von der unterschiedlichen Aufnahmekapazität ab), zeigt Spektrum c einen für die anderen Filme untypischen Verlauf. Auffallend ist vor allen Dingen, daß zum Maximum  $\beta_2$ , welches im Desorptionsspektrum bei höherer Temperatur liegt,

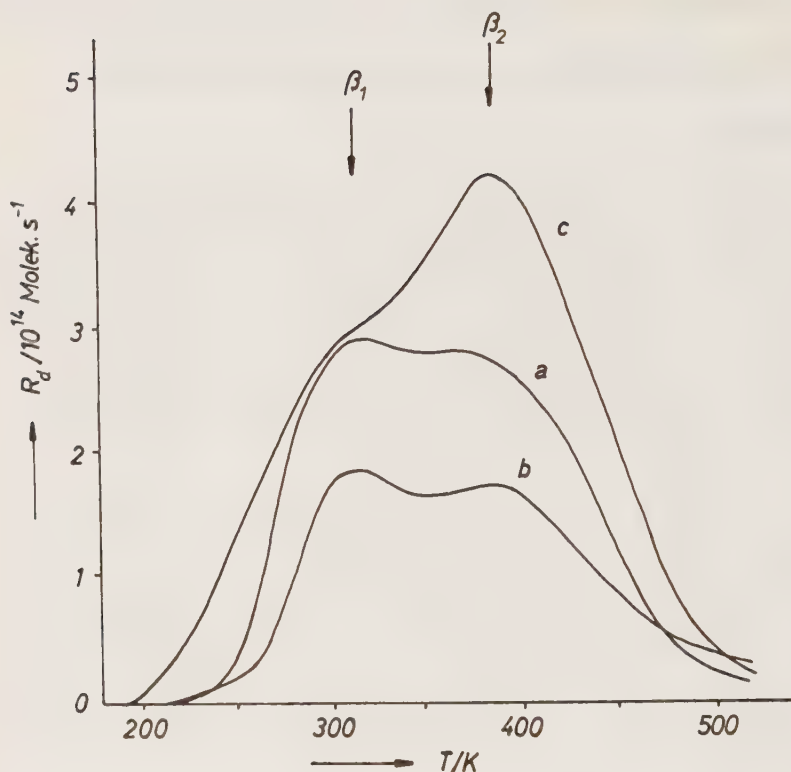


Abb. 53: TD-Spektren von unterschiedlich präparierten Ni-Filmen

eine größere Desorptionsrate gehört, als zum Maximum (zur Schulter)  $\beta_1$ , welches bei niedrigerer Temperatur liegt. Gegenüber den anderen beiden Spektren ist ein deutlich flacherer Anstieg des Desorptionssignals festzustellen. Dieser kann eindeutig desorbierenden  $H_2$  zugeordnet werden. Eine sogenannte CO-Schulter ( $\alpha$ -Peak) (siehe z.B./11/ und /66/) konnte in keiner Messung erkannt werden.

Es ist anzunehmen, daß der Unterschied zwischen den drei Spektren vor allen Dingen auf strukturelle Unterschiede der Ni-Filme zurückzuführen ist.

Neben den Arbeiten über TD an Ni-Filmen, welche im eigenen Hause durchgeführt wurden (/11/), existieren noch weitere in den siebziger Jahren durchgeführte Messungen. In der Arbeit von Völter und Procop /66/ sind bei Vollbelegung eindeutig zwei Maxima im Desorptionsspektrum vorhanden. Sie entsprechen den  $\beta_1$ - und  $\beta_2$ -Zuständen dieser Arbeit. Die Druckabsenkung im Minimum beträgt ca. 8%. Bei einer Anfangsbelegung  $\theta_i = 3/4$  wird der sich aufbauende  $\beta_1$ -Zustand als Schulter erkennbar. Die von den genannten Autoren festgestellte deutliche Auftrennung in zwei Maxima wurde an Filmen beobachtet, die am ehesten mit den in dieser Arbeit untersuchten hochausgetemperten Filmen vergleichbar sind. Ihre Filme wurden bei Raumtemperatur aufgedampft und 30min bei 400°C getempert. Die Schichtdicke betrug 100nm. Im Gegensatz dazu wurde in der Arbeit von Benndorf und Thieme /67/ die von ihnen ebenfalls festgestellte Struktur im Maximumbereich als experimentelles Artefakt angesehen. Sie waren auch die ersten, die ihre TD-Spektren quantitativ analysierten. Die von ihnen angewandten Auswertemethoden sind neben einer rechnerischen Anpassung auch sogenannte Arrhenius-Auftragungen, in denen nur der Anstieg des Desorptionssignals ausgewertet wird. Dort ist eine Integration der Kurve nicht erforderlich, weil  $\theta$  als konstant betrachtet werden kann. Unklar an diesem Auswerteverfahren ist jedoch, bis zu welcher Temperatur und zu welcher Desorptionsrate diese Näherung gültig sein soll. In der Arbeit ist dann auch eine Arrhenius-Auftragung dargestellt, die bei höheren Temperaturen ein Maximum aufweist.

Der von den genannten Autoren für die Aktivierungsenergie der Desorption ermittelte Wert im Grenzfall  $\theta \rightarrow 0$  beträgt  $E_d = (70,2 \pm 2,1) \text{ kJmol}^{-1}$ . Die Aktivierungsenergien nehmen mit wachsender Belegung gemäß  $E_d' = 70,2 \text{ kJmol}^{-1} - N \cdot 15,0 \text{ kJmol}^{-1}$

(N ist die Stoffmenge des Adsorbats) ab. Für die Anpassung ihres Desorptionsmodells ( $dN/dt = -kN^2 \exp(-(E-WN)/(RT))$ ) an das Experiment benötigen sie den sehr kleinen Vorfaktor  $k^{(o)} = 2 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ Mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . Dieser sehr niedrige Wert des Vorfaktors wird von den Autoren zwar erkannt, aber nicht näher diskutiert. Er könnte jedoch seine Ursache u.a. im Vorhandensein von Readsorptionsprozessen finden, die von den beiden Autoren nicht berücksichtigt werden. Sie geben die effektive Saugleistung des Vakuumsystems mit  $150 \text{ ls}^{-1}$  an. Eine quantitative Angabe der Fläche des Films erfolgte nicht, jedoch dürfte aufgrund des apparativen Aufbaus eine mit der in dieser Arbeit verwendete Fläche vergleichbare zu erwarten sein ( $300 \text{ cm}^2$ ). Der Parameter  $\phi$  ergäbe sich dann zu  $\phi \approx 10$ . Die aufgrund von Readsorptionsprozessen möglicherweise stattfindende Verbreiterung der Spektren kann dann zu einem fehlerhaften Parametersatz führen, wenn sie unberücksichtigt bleibt. Breite Spektren weisen dann auf niedrige Energien E und niedrige k-Werte hin, wenn man die Experimente mit Modellen beschreiben will, die solche Readsorptionsprozesse nicht berücksichtigen.

Bei ihren TD-Messungen am System Ni/H<sub>2</sub> waren Nowacki und Duš (/68/, 1977) vor allen Dingen am Einfluß der Herstellungsbedingungen der Ni-Filme auf die Desorptionsspektren interessiert. Sie beobachteten eine Vielzahl von Desorptionsmaxima besonders dann, wenn sie für die Desorption ungetemperte Filme verwendeten (5 Maxima). Bei den Desorptionsspektren, die an getemperten Filmen gemessen wurden, konnten die Autoren einen von ihnen als D-Zustand bezeichneten zusätzlichen Peak finden, der bei Temperaturen  $220 \text{ K} \leq T \leq 270 \text{ K}$  auftritt. Er erschien dann, wenn der Druck während der Adsorption eine Größenordnung von  $0,1 \text{ Pa}$  aufgewiesen hatte. Letzterer konnte bei keiner Messung im Rahmen der vorliegenden Arbeit beobachtet werden. Das von den Autoren als E-Zustand bezeichnete Maximum korrespondiert zu den  $\beta_{1,2}$ -Maxima, besitzt jedoch den Anstieg in der Desorptionsrate erst bei

$T = 320\text{K}$ . Als Aktivierungsenergie für die Desorption aus dem E-Zustand geben die Autoren ohne nähere Erläuterung einen Wert von  $75\text{kJmol}^{-1}$  an. Die von ihnen verwendete Aufheizrate betrug  $10\text{Kmin}^{-1}$  bei einem  $T(t)$ -Verlauf mit monotonen Charakter. Die Resultate sind mit den in dieser Arbeit vorliegenden Ergebnissen nicht in Übereinstimmung zu bringen.

#### b) Einkristalloberflächen

Im Zusammenhang mit der Diskussion der Abb.53 wurde die Möglichkeit erwähnt, daß die exakte Gestalt des Desorptionssignals von der strukturellen Beschaffenheit der Filmoberfläche beeinflusst wird. Dazu gehören sowohl das Auftreten von Strukturfehlern in der Oberfläche (Korngrenzen, Stufen) als auch die Zusammensetzung der Oberfläche aus verschieden indizierten Flächen. Nimmt man an, daß im wesentlichen die niedrig indizierten Flächen  $((111), (110), (100))$  an der Oberfläche des Ni-Films Anteil haben, so ist es von Interesse, Desorptionsspektren, welche an Einkristallen gewonnen wurden, zur Diskussion heranzuziehen.

In Abb.54 und 55 sind Desorptionsspektren dargestellt, die an einer Ni(111)- und an einer Ni(100)-Fläche in Abwesenheit von Readsorption gewonnen wurden (/46/,/44/). Die TD-Spektren von den beiden Flächen besitzen einander ähnliche Struktur. Es sind deutlich je zwei Bindungszustände  $\beta_1$  und  $\beta_2$  zu erkennen. Die Spektren sind jedoch um ca. 50K gegeneinander verschoben, so daß die entsprechenden Maxima bei den (111)-Spektren um 50K höher liegen. Dies würde bedeuten, daß der  $\beta_1$ -Zustand für die Desorption von der (111)-Fläche in etwa über dem  $\beta_2$ -Zustand für die  $\text{H}_2$ -Desorption von der (100)-Fläche zu liegen kommt. Die Heizraten sind für beide Fälle von gleicher Größenordnung. Diese unterschiedliche Lage der Maxima hat Konsequenzen für Messungen von TD-Spektren an Filmen. Sieht man von Readsorptionsphänomenen ab, so könnte diese Verschiebung einen Grund dafür darstellen,

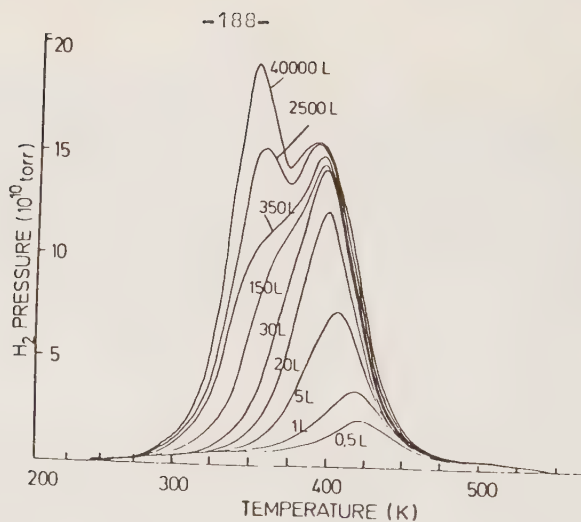


Abb. 54: TD-Spektrum des Systems Ni(111)/H<sub>2</sub> nach /46/

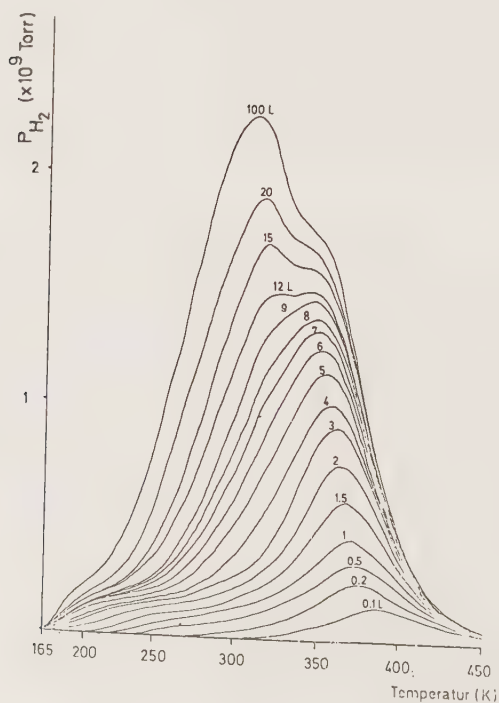


Abb. 55: TD-Spektrum des Systems Ni(100)/H<sub>2</sub> nach /44/

weshalb bei den vorliegenden Messungen an bei 100°C getemperten Filmen eine schlechte Reproduzierbarkeit der Maximumstruktur beobachtet wurde.

Von der (110)-Fläche liegen von der gleichen Arbeitsgruppe nur Desorptionsmessungen ab 310K vor (/54/). Die Desorptionsspektren von dieser Fläche unterscheiden sich von den TD-Spektren der beiden anderen Flächen dahingehend, daß sich bei ersteren die Temperatur des Maximums mit wachsender Anfangsbelegung zu höheren Werten hin verschiebt.

Geht man davon aus, daß die Adsorption von H<sub>2</sub> an Ni ein nichtaktivierter Prozeß ist (siehe z.B. /54/,/69/,/70/), so müßten die Aktivierungsenergien für die Desorption, die von den genannten Autoren ermittelt wurden, mit den in dieser Arbeit ermittelten Adsorptionsenergien identisch sein. Für die Aktivierungsenergie der Desorption für die verschiedenen Flächen ergibt sich

|           | (100) /44/                   | (111) /54/                  | (111) /46/                  |
|-----------|------------------------------|-----------------------------|-----------------------------|
| $\beta_1$ | 79kJmol <sup>-1</sup>        | (90 ± 2)kJmol <sup>-1</sup> | (79 ± 6)kJmol <sup>-1</sup> |
| $\beta_2$ | (100 ± 4)kJmol <sup>-1</sup> | 96kJmol <sup>-1</sup>       | (90 ± 4)kJmol <sup>-1</sup> |

Die Werte für den  $\beta_2$ -Zustand stimmen mit den von Lapujoule und Neil gefundenen Resultaten im wesentlichen überein ( (100)-Fläche  $E_d = 97\text{kJmol}^{-1}$  /71/, (111)-Fläche  $E_d = 95\text{kJ/mol}$  /72/).

Christmann et al. geben auch numerische Werte für die Frequenzfaktoren an. Für den  $\beta_2$ -Zustand erhalten sie für die (111)-Fläche  $k_2^{(e)} = 2 \cdot 10^{-4} \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$  und für den  $\beta_1$ -Zustand den Wert  $k_1^{(e)} = 10^{-3} \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$  (/46/). Da für die (100)-Fläche der  $\beta_2$ -Zustand bei etwas niedrigeren Temperaturen desorbiert, muß die gegenüber der (111)-Fläche höhere Aktivierungsenergie der

Desorption von einem hohen Präfaktor begleitet sein. Dieser ergibt sich zu  $3\text{cm}^2\text{At.}^{-1}\text{s}^{-1}$  (/44/).

Die Auswertung der Desorptionsspektren erfolgte in den Arbeiten /44/ und /54/ über die in Abschnitt 4.4.2 diskutierte einfache Auswertung nach Redhead. In der Arbeit /46/ wurde die Halbwertsbreitenanalyse von Chan et al. verwendet. Eine genaue Betrachtung dieser Spektren (/44/ und /54/) läßt aber nicht unbedingt den Schluß zu, daß die Bedingungen, welche die Anwendbarkeit der beiden Auswerteverfahren erlauben, erfüllt sind. Die dort gezeigten Spektren zeigen deutlich eine Belegungsabhängigkeit der normierten Halbwertsbreite für den  $\beta_2$ -Zustand. Die angegebenen Energien sind für die Halbwertsbreiten zu groß. Die in /44/ veröffentlichten TD-Spektren von der (100)-Fläche besitzen Halbwertsbreiten, die nahezu um den Faktor 2 zu groß sind. Dies kann auf einen in Abschnitt 4.2.2 diskutierten Precursorzustand hinweisen (siehe auch /32/).

## 6.2 Ergebnisse der Auswertungen im Vergleich mit der Literatur

### 6.2.1 Anfangshaftkoeffizient und Gleichgewichtsdesorption

Der Auswertung der in Abschnitt 5 diskutierten experimentellen Ergebnisse wurde die Annahme der Gleichgewichtsdesorption zugrundegelegt. Nach den in den Abschnitten 3 und 4 durchgeführten Abschätzungen erfordert diese Annahme einen Anfangshaftkoeffizienten  $s_0$  der größer als 0,1 ist.

Es liegen für Ni-Filme eine Vielzahl von Messungen des Anfangshaftkoeffizienten vor. Im Temperaturbereich  $195\text{K} \leq T \leq 273\text{K}$  wurden von Taylor und Ceasey (/70/) Werte von  $0,55 \leq s_0 \leq 0,35$  gemessen. Horgan und King (/69/) erhielten Werte zwischen  $s_0 = 0,65$  bei 77K und  $s_0 = 0,35$  bei 300K. Auch andere Autoren erhalten ähnlich hohe Werte ( $s_0 = 0,25$  bei 300K /73/). Obwohl Messungen bei höheren Temperaturen

nicht vorliegen, kann die Annahme der Gleichgewichtsdesorption als durchaus erfüllt betrachtet werden.

Vergleicht man die für Filme ermittelten Anfangshaftkoeffizienten, so ergibt sich zunächst eine relativ gute quantitative Übereinstimmung (z.B. für die (111)-Fläche  $s_0 = 0,15$  bei  $T = 344\text{K}$  (Rinne /65/, (100)-Fläche  $s_0 = 0,25$  bei  $T = 300\text{K}$  (/54/)). Neuere Ergebnisse zeigen jedoch dann für die Ni(111)-Fläche signifikant geringere Werte. Madix et al. geben bei Raumtemperatur einen Wert für  $s_0$  von 0,04 an. Horgan und Dalins (/73/) erhalten für die (100)- und (111)-Fläche Werte für  $s_0$ , die kleiner als  $10^{-2}$  bei Raumtemperatur sind. Für die sich mit diesen Daten ergebende Diskrepanz zwischen den Haftkoeffizienten an Filmen und an Einkristalloberflächen machen die Autoren als mögliche Ursache das Vorliegen von höherindizierten Flächen an der Ni-Oberfläche bei Filmen verantwortlich, welche einen höheren Wert für  $s_0$  besitzen sollen.

Unter diesem Aspekt sind möglicherweise die Zweifel an der Gültigkeit der Gleichgewichtsnäherung zu verstehen, die bei der Auswertung des  $\beta_2$ -Zustandes für die hochausgetemperten Filme entstanden sind. Dort wurden mit einem Readsorptionsparameter  $\varphi \sim 10$ , welcher einem Anfangshaftkoeffizienten  $s_0 = 10^{-2}$  entspricht, im Rahmen der Halbwertsbreitenanalyse die konsistentesten Resultate für  $E_d$  ermittelt.

Für die an jungfräulichen Filmen gemessenen Spektren zeigt die Auswertung jedoch klar, daß die Annahme der Gleichgewichtsdesorption erfüllt ist. Die gewonnenen Resultate können dann direkt mit Ergebnissen aus Gleichgewichtsmessungen verglichen werden. Von Interesse sind vor allen Dingen die Gestalt der Adsorptionsisothermen und die Belegungsabhängigkeit der (kalorimetrisch oder aus den Isothermen bestimmten) Adsorptionswärmen. Zum Vergleich sollen auch kurz Messungen an Einkristallen erwähnt werden.

### 6.2.2 Zusammenfassung der Ergebnisse und Vergleich mit der Literatur

Die im Rahmen dieser Arbeit vorliegenden Meßergebnisse zerfallen in zwei wesentliche Teile

- Aussagen über die Adsorptionsisotherme im System  $\text{Ni}/\text{H}_2$
- Ermittlung der Adsorptionsenergien

Beide Teile können nicht getrennt voneinander betrachtet werden, da die ermittelten Energien vom jeweils verwendeten Modell abhängig sind. In Abb.56 sind die Ergebnisse für die Adsorptionsenergien zusammengefaßt, die an verschiedenen präparierten Filmen gewonnen wurden. Kurve a repräsentiert den Mittelwert für die aus der Halbwertsbreitenanalyse an jungfräulichen Filmen gewonnenen Resultate. Durch die Kurve b sind die aus der Halbwertsbreitenanalyse von TD-Messungen an aufeinander aufgedampften Filmen ermittelten Resultate dargestellt. In beiden Fällen wurden die Werte im Gleichgewichtsgrenzfall  $\varphi \gg 1$  ermittelt. Kurve c ist der Mittelwert für die bei  $\varphi = 10$  ermittelten Adsorptionsenergien der bei  $250^\circ\text{C}$  getemperten Filme. Die Kurven d und e beziehen sich auf die modellmäßige Beschreibung der Desorption im Rahmen eines Langmuir-Modells (e) und im Rahmen der QCA (d).

Für die numerischen Rechnungen lieferten von den vier untersuchten Modellen (QCA, Langmuir, kinetischer Temkin für den gesamten 0-Bereich und Annahme einer konstanten Verteilung von Adsorptionsplätzen auf ein begrenztes Energieintervall (siehe auch Abb.19)) nur zwei eine teilweise befriedigende Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen (QCA und Langmuir). Dabei war speziell das Langmuir-Modell in der Lage, ein Spektrum mit zwei getrennten Maxima zu erzeugen.

Es wurden auch Versuche unternommen, Modellisothermen zu konstruieren, die sich je nach Belegung aus verschiedenen Isothermen zusammensetzen (z.B. bis  $\theta = 0,5$  Langmuir und für  $\theta > 0,5$  Temkin). Brauchbaren Modellisothermen müssen jedoch Belegungs- und Temperaturabhängigkeiten zugrundegelegt werden, die in der Modellrechnung ein stetig differenzierbares Desorptionssignals liefern. Dann muß, um ein Beispiel zu nennen, der  $E(\theta)$ -Verlauf stetig differenzierbar sein, wenn der Faktor vor dem Exponentialterm für die einzelnen Isothermen die gleiche Gestalt hat. Nimmt man für diesen Faktor für den gesamten Belegungsbereich eine Langmuirform an, so kann nur eine (stetig differenzierbare) Stufe im  $E(\theta)$ -Verlauf das Auftreten zweier Maxima erklären. Die Konstruktion anderer Modelle, in denen auch eine Änderung der funktionalen Gestalt der Vorfaktoren in Abhängigkeit von der Belegung zugelassen wurde, scheiterten, weil es nicht gelang Modelle zu konstruieren, die einerseits ein stetig differenzierbares theoretisches Desorptionsspektrum und andererseits (wenn ersteres gelang) eine gute Übereinstimmung mit dem Experiment lieferten.

Die experimentellen Ergebnisse lassen folgende Aussagen zu

- Für Belegungen  $\theta \leq 0,5$  lassen die Ergebnisse der Halbwertsbreitenanalyse die Gültigkeit eines einfachen dissoziativen Langmuir-Modells erwarten. Dies gilt für Messungen an jungfräulichen und aufeinandergedampften Filmen. Für die Messungen an hochausgetemperten Filmen gilt dies mit Vorbehalten nur unter der Annahme von Nichtgleichgewichtsdesorptionsbedingungen.

Im Belegungsbereich  $\theta \leq 0,25$  kann auch aus Arrhenius-Auftragungen (Abb.33 und 32) und numerischen Modellrechnungen (Abb.29) die Gültigkeit einer einfachen Langmuir-Isotherme gefolgert werden (jungfräuliche Filme).

- Das Auftreten zweier Maxima läßt sich nur mit einem Langmuir-Modell für zwei energetisch getrennte Zustände befriedigend erklären. Die qualitative Übereinstimmung mit dem Experiment ist für Temperaturen  $T < 400\text{K}$  besonders bei den hochausgetemperten Filmen auffällig (Abb.52).
- Gesamtbreite und Druckanstieg des Spektrums sind auch im Rahmen des QCA-Modells gut wiedergegeben. Der fehlende Aufbau einer Schulterstruktur für Belegungen  $\theta > 0,5$  (Symmetrieverhalten) bei den jungfräulichen Filmen kann durch eine durch laterale Wechselwirkung verursachte Breite des TD-Spektrums gedeutet werden. Sowohl dem Langmuir-Modell als auch dem QCA-Modell ist eine energetische Aufspaltung von  $19,5\text{kJmol}^{-1}$  gemeinsam (Abb.38 und 55)

Betrachtet man die kalorimetrisch an Filmen bestimmten Adsorptionswärmen, so ist festzustellen, daß die meisten Autoren einen steilen Abfall der Adsorptionswärme mit wachsender Belegung beobachten (siehe auch die Diskussion in /63/ und /74/). Die im eigenen Hause durchgeführten kalorimetrischen Messungen der Adsorptionswärmen (/63/, /74/) zeigen bis in die Nähe der Monoschicht ( $\theta \sim 0,75$ ) im Gegensatz dazu einen von der Belegung nahezu unabhängigen Verlauf, der nach neuesten Messungen (/75/) bei etwa  $80\text{kJmol}^{-1}$  (bei 77K) liegt und gegen  $\theta = 1$  auf  $E \approx 17\text{kJmol}^{-1}$  absinkt.

Auch der Großteil der in jüngerer Zeit aus den Isothermen (Isobaren) entweder durch eine Anpassung an eine Modellgleichung (/69/, /70/, /76/) oder isoster ermittelten Adsorptionswärmen (/70/) zeigt einen im Anfangsbereich linearen Abfall der Adsorptionswärme mit der Belegung (siehe auch Abb.57) (Isothermen vom Temkin-Typ). In einem gewissen Widerspruch hierzu befindet sich Rinne /65/, der an Filmen im Belegungsbereich des  $\beta_2$ -Zustandes die Isothermen mit

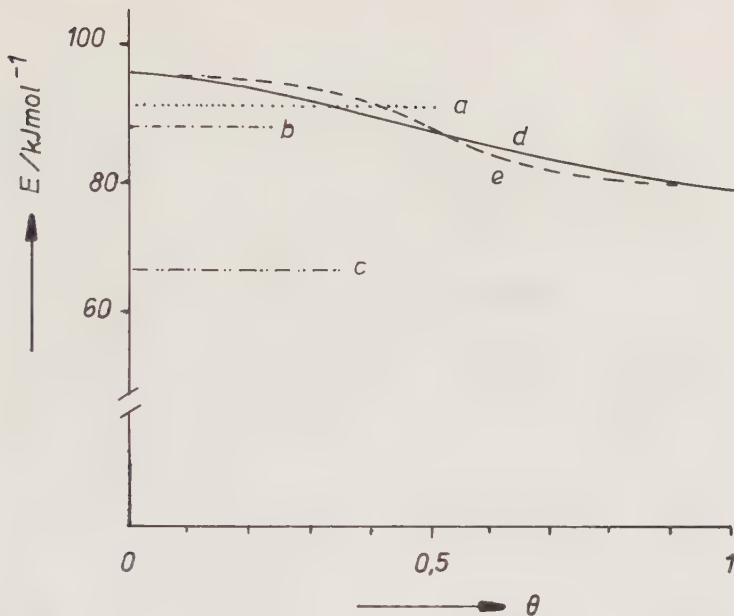


Abb.56: Darstellung der in verschiedenen Belegungsbereichen mittels unterschiedlicher Methoden an verschiedenen Filmen gewonnenen Adsorptionsenergien als Funktion der Belegung

Erläuterungen zur umstehenden Abb.57:

Im System  $\text{Ni}/\text{H}_2$  von verschiedenen Autoren ermittelte Adsorptionsenergien aufgetragen gegen das Erscheinungsjahr der entsprechenden Veröffentlichung.

Die Ergebnisse an Einkristalloberflächen sind durch die Angabe der entsprechenden Fläche gekennzeichnet (Übrige Balken: Filme). Durch Pfeile sind die aus der TDS ermittelten Energien markiert. Ein durchgezogener Balken bedeutet, daß eine lineare  $E(\theta)$ -Abhängigkeit gemessen wurde. Die am oberen Ende eingetragene Verstärkung im Balken soll andeuten, daß über einen weiten Belegungsbereich die Adsorptionswärmen praktisch als konstant ermittelt wurden.

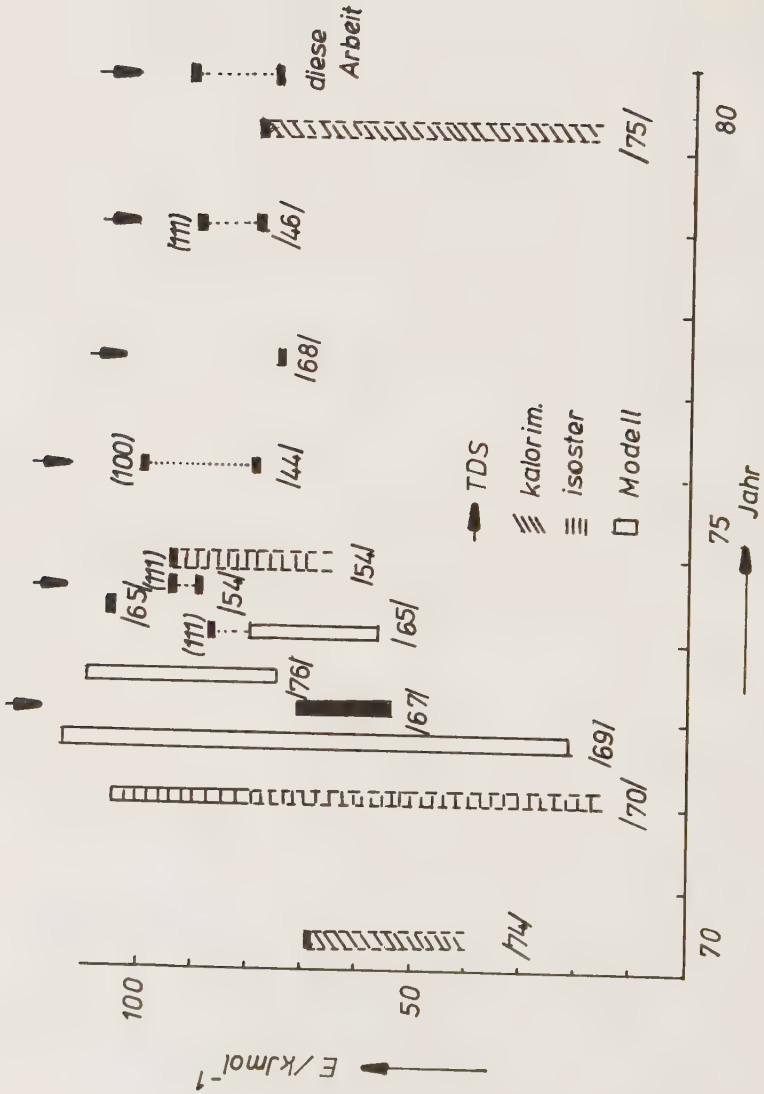


Abb. 57: Erläuterungen auf S. 195

einer dissoziativen Langmuir-Isotherme beschreibt. Die Messungen von Rinne sind an sehr dünnen Ni-"Filmen" gewonnen worden, in denen maximal (im geometrischen Mittel) 5 Ni-Atomlagen vorhanden waren.

Eine stetige Abnahme der Adsorptionswärme mit wachsender Belegung steht dann in einem Widerspruch zu den vorliegenden Resultaten aus den TD-Messungen, wenn der vor dem Exponentialfaktor stehend belegungsabhängige Faktor im gesamten Belegungsbereich eine Langmuirform besitzt ( $\theta^2/(1-\theta)^2$ , /76/). In diesem Fall können keine zwei getrennten Maxima auftreten. Auch eine ausgeprägte Abnahme der Adsorptionswärme in der Nähe der Vollbelegung kann mit der Gestalt der TD-Spektren nicht in Einklang gebracht werden. Das TD-Signal besitzt einen relativ steilen Druckanstieg bei niedrigen Temperaturen (jungfräuliche und hochausgetemperte Filme). Diese Steilheit widerspricht der Aussage, daß viele Teilchen mit relativ geringen Adsorptionsenergien adsorbiert sind. Selbst durchgerechnete Modelle, in denen eine konstante Adsorptionsenergie bis  $\theta = 0,5$ , kombiniert mit einem Abfall der Adsorptionswärme bis  $\theta = 1$  verwendet wurden, zeigen tatsächlich einen deutlich flacheren Anstieg der Desorptionsrate an der Tieftemperaturflanke. Dieser auch bei den Messungen im eigenen Hause kalorimetrisch gefunden Abfall der Adsorptionswärme bei hohen Belegungen könnte bei tiefen Temperaturen (77K) seine Ursache in einer Überlagerung von Adsorptionsvorgängen in einen chemisorbierten Zustand mit einer Adsorption in einen (reversiblen) physisorbierten Zustand haben, der dann für die Desorption bei hohen Temperaturen nicht mehr relevant ist (entweder bereits abgepumpt oder im sogenannten  $\gamma$ -Peak desorbiert). Bei Messungen der Adsorptionswärmen bei höheren Temperaturen kann dies nicht mehr als Erklärungsmöglichkeit dienen.

Zum Vergleich bieten sich auch noch Messungen der Adsorptionsisothermen und der isosteren Adsorptionswärmen an

Einkristalloberflächen an. Rinne /65/ findet an der (111)-Fläche für den  $\beta_2$ -Zustand ( $T \geq 320\text{K}$ ) Adsorptionsisothermen vom Langmuir-Typ. Der sich bei tieferen Temperaturen aufbauende  $\beta_1$ -Zustand wird von ihm mit einer Temkin-Isothermen beschrieben, wobei er für das Mengenverhältnis der im  $\beta_2$ -Zustand adsorbierten Teilchen zu den im  $\beta_1$ -Zustand adsorbierten Teilchen etwa 1:2 angibt (siehe auch Abb.57). Christmann et al. (/44/,/54/) finden für die (111)- und (100)-Fläche eine Verträglichkeit ihrer Ergebnisse mit einer dissoziativen Langmuir-Adsorptionsisothermen im Belegungsbereich des  $\beta_2$ -Zustandes ( $\theta^2/(1-\theta)^2$ , jedoch  $\theta \neq \theta_2!$ ). Wiederum fällt die (110)-Fläche in ihrem Adsorptionsverhalten heraus. Deren Isothermen zeigen phasenübergangsähnliches Verhalten (Druck in der Gasphase über einen weiten Belegungsbereich nahezu unabhängig von der Belegung). Die isothermen Adsorptionseenthalpien sind für die (111)- und (100)-Fläche für kleine Belegungen unabhängig von der Belegung (Werte siehe Abb.56), um dann bei höheren Belegungen (für die (111)-Fläche ab  $\theta \approx 0,4$ ) steil abzufallen. Kurz vorher ist für beide Flächen eine Stufe zu verzeichnen, deren Höhe jeweils  $4 - 8 \text{ kJmol}^{-1}$  beträgt. Dazu ist zu bemerken, daß eine scharfe Stufe von dieser Höhe für Temperaturen  $T > 300\text{K}$  (oberhalb der die Messungen durchgeführt wurden) etwas unverständlich ist. Da sich die thermische Energie  $RT$  in den gleichen Größenordnungen bewegt, sollte eine Stufe eigentlich nicht auftreten, bzw. sehr weich verlaufen.

Die an Einkristallen festgestellte Gültigkeit der Langmuir-Isotherme im Belegungsbereich des  $\beta_2$ -Zustandes stimmt mit den im Rahmen dieser Arbeit gefundenen Ergebnissen nur teilweise überein. Die in dieser Arbeit gefundene Gültigkeit der Langmuir-Adsorptionsisotherme für den  $\beta_2$ -Zustand bezog sich auf Adsorptionsplätze für den  $\beta_2$ -Zustand, deren Zahl auf die Hälfte der insgesamt zur Verfügung stehenden Adsorptionsplätze beschränkt ist. Die numerischen Werte für die isothermen Adsorptionseenthalpien sind jedoch von vergleich-

barer Größe (Abb.56).

Bereits in Abschnitt 6.2.1 wurden die an Einkristallen gewonnenen Meßergebnisse aus der TDS kurz diskutiert. Die dort gefundenen Resultate liefern eine befriedigende Übereinstimmung mit den vorliegenden Ergebnissen. Auch die von Christmann et al. (/44/,/46/) für die (111)- und (100)-Flächen gemessenen energetischen Unterschiede zwischen  $\beta_1$  und  $\beta_2$  von  $10,5 \text{ kJmol}^{-1}$  bzw.  $21 \text{ kJmol}^{-1}$  liegen durchaus im Rahmen der in dieser Arbeit gefundenen Energiedifferenz von  $19,5 \text{ kJmol}^{-1}$ . Die von den Autoren festgestellten Präfaktoren weisen im Fall der (111)-Fläche auf mobile und im Fall der (100)-Fläche auf immobile Adsorption hin (siehe auch Abschnitt 4.2.4). Der aus numerischen Resultaten in der vorliegenden Arbeit ermittelte Präfaktor kann damit nicht direkt verglichen werden. Er liegt jedoch im Rahmen der zu erwartenden Ergebnisse. Es muß darauf hingewiesen werden, daß die Bestimmung der Vorfaktoren die Unsicherheiten in der Bestimmung der Energien um ein Vielfaches widerspiegelt.

Eine im Zusammenhang mit den Ni-Adsorptionsmessungen stets auftauchende Frage ist, ob es sich bei dem bei hohen Belegungen erscheinenden  $\beta_1$ -Zustand um ein Zeichen einer Heterogenität der Adsorptionsplätze von vornherein handelt (a priori) oder ob diese Heterogenität erst durch laterale Wechselwirkungen induziert wird. Zur Klärung dieser Frage sind jedoch Filme nur bedingt geeignet. Denn dort können sich a-priori-Heterogenitäten (verschieden induzierte Oberflächen, Defekte) mit induzierten Heterogenitäten (laterale Wechselwirkung) auf komplizierte Weise überlagern. Die im Rahmen dieser Arbeit gefundenen TT-Spektren weisen eher auf eine a-priori-Heterogenität hin, weil sich die relativen Höhen des  $\beta_1$ - und  $\beta_2$ -Zustandes je nach Filmpräparation unterscheiden können. Daß die verwendete QCA keine zwei aufgetrennten Maxima liefert, stellt allerdings keinen Gegenbeweis für die Annahme der induzierten Heterogenität dar.

Es ist durchaus möglich, daß die Näherungen die zur Ableitung der QCA-Isothermen führen, zu grob waren, um eine Auftrennung in zwei Maxima beschreiben zu können. Diese Aussage gilt auch dann noch, wenn man die Desorptionsspektren betrachtet, die an Einkristallen gewonnen wurden.

So ist Christmann (/44/) dann auch der Meinung, daß es sich z.B. im Falle des Systems  $\text{Ni}(111)/\text{H}_2$  um eine induzierte Heterogenität handelt. Wie in Abschnitt 4.3.2 erwähnt, kann dort mittels LEED-Untersuchungen ein Phasenübergang 2.Ordnung festgestellt werden. Die dort gemessene kritische Temperatur ist durchaus mit der gemessenen energetischen Auftrennung der beiden Zustände, wie sie in dieser Arbeit gefunden wurde, kompatibel. Direkte Adsorbat-Adsorbat-Wechselwirkungen kommen für die gefundenen Wechselwirkungsenergien nicht in Betracht. Es muß vielmehr angenommen werden, daß die Wechselwirkung direkt über das Substrat erfolgt (siehe z.B./77/).

## 7 Zusammenfassung und Ausblick

Der Schwerpunkt der vorliegenden Arbeit lag vor allen Dingen in der Schaffung einer Basis für die quantitative Interpretation der TD-Spektren, die an den im Hause verwendeten UHV-Glaspumpständen gemessen worden sind.

Zunächst war hierbei die Frage zu klären, inwieweit der während der Desorption gemessene zeitliche Druckverlauf ein Maß für die Desorptionsrate darstellt. Obwohl in der verwendeten Glasapparatur relativ komplexe geometrische Verhältnisse vorliegen, konnte gezeigt werden, daß die für eine einfache Auswertung von TDS-Daten notwendige lineare Beziehung zwischen der Nettodesorptionsrate und dem Druck für die experimentell verwendeten Heizraten gegeben ist. Die Rolle von Störeffekten, verursacht durch Adsorptions- und Desorptionsvorgänge an den Gefäßwänden während der Desorption, wurde ebenfalls diskutiert. Eine endgültige quantitative Berücksichtigung dieser Effekte bei der Auswertung von TD-Spektren konnte nicht durchgeführt werden, da die Untersuchungen eine Lokalisation des genannten Effektes in der Meßzelle ergaben.

Auf der Basis der Linearität zwischen Druck und Desorptionsrate konnte dann die Bilanzgleichung für die Desorption aufgestellt werden. Dabei ergab sich in Hinblick auf die gegebenen experimentellen Bedingungen die Notwendigkeit, Readsorptionsprozesse in die Überlegungen miteinzubeziehen. Die Hinzunahme von Readsorption in den Bilanzgleichungen für die thermische Desorption erwies sich unter den gegebenen Umständen als erforderlich, für Adsorptionssysteme, deren Anfangshafthoeffizient  $s_0$  im Temperaturbereich der Desorption größer als  $10^{-4}$  ist.

Die Auswertung von unter derartigen experimentellen Bedingungen gewonnenen TD-Spektren muß der Tatsache, daß Readsorptionsprozesse eine nicht vernachlässigbare Rolle spielen, Rechnung tragen. Unter diesem Aspekt wurden einfache kinetische Modelle und die auf sie anwendbaren Auswerteverfahren in

entsprechender Weise erweitert. Für die TD-Messungen an Filmen erwies es sich als zweckmäßig, Auswerteverfahren zu verwenden, die es gestatten, ein einzelnes Spektrum zu analysieren. Unter diesem Aspekt wurde versucht, die Ermittlung energetischer Daten über eine Bestimmung der normierten Halbwertsbreite zu ermöglichen. Dazu war es zunächst erforderlich, den Zusammenhang zwischen der normierten Halbwertsbreite und der normierten Energie in Anwesenheit von Readsorptionsprozessen zu ermitteln. Dies gelang unter Zugrundelegung eines einfachen Modells (Langmuir) und wurde im für die Desorption von  $H_2$  von Ni relevanten Parameterbereich mittels numerischer Methoden in Form von Nomogrammen quantifiziert. Es wurde gezeigt, daß unter bestimmten Umständen auch die Auswertung von TD-Spektren, die unter Beteiligung eines Precursorzustandes entstehen, mit der genannten Erweiterung der Halbwertsbreitenanalyse möglich ist.

Die Anwendung einfacher Auswerteverfahren (die genannte Halbwertsbreitenanalyse und die Arrhenius-Auftragung) auf den  $\beta_2$ -Zustand im System Ni/ $H_2$  zeigte, daß für die bei  $100^\circ C$  getemperten Filme die Bedingungen der Gleichgewichtsdesorption erfüllt sind. Damit war es möglich, mittels numerischer Methoden thermodynamische (Gleichgewichts-) Modelle auf die Desorption anzuwenden und mit den experimentellen Spektren im gesamten Belegungsbereich zu vergleichen. Auf diese Weise war es möglich, auch den  $\beta_1$ -Zustand in seiner Energetik quantitativ zu erfassen.

Die für den  $\beta_2$ -Zustand ermittelten Adsorptionsenergien (für die bei  $100^\circ C$  getemperten Filme) variieren zwischen  $88 kJmol^{-1}$  und  $96 kJmol^{-1}$ . Diese sind um ca. 10 -20% höher als die im eigenen Hause kalorimetrisch im Belegungsbereich des  $\beta_2$ -Zustandes gefundenen differentiellen Adsorptionswärmen ( $80 - 84 kJmol^{-1}$ ). Für den  $\beta_1$ -Zustand wurde eine Adsorptionsenergie von  $77 kJmol^{-1}$  bei  $\theta = 1$  gefunden. Dies steht in einem gewissen Widerspruch zu den im Hause gewonnenen kalorimetrischen Daten, die im selben Belegungsbereich einen steilen Abfall der

Adsorptionswärme zeigen.

Der Versuch, sogenannte isostere Desorptionswärmen zu ermitteln, führte nicht zum gewünschten Erfolg. Da als Ursache im wesentlichen die Unsicherheit in der  $\theta$ -Bestimmung vermutet wird, wäre es wünschenswert, die genannte Methode zur Prüfung auf ein Adsorptionssystem anzuwenden, das bereits bei niedrigen Temperaturen vollständige Desorption zeigt und somit die Integration des Spektrums erleichtert.

Weiterhin sind in der experimentellen Anordnung die mit dem Wärmetransport vom Ofen zum Glas verbundenen Probleme der Größe des Temperaturgradienten und die externe Anbringung der Thermoelemente langfristig zu überdenken.

Die Möglichkeit, Thermoelemente im Innern der Zelle an Pt-Folien anzuheften und direkt durch in Glas eingeschmolzene Vacon-Hülsen aus der Meßzelle herauszuführen, wurde bereits vorbereitet und sollte mittels geeigneter Thermoelementkombinationen für die folgenden Messungen ausgenutzt werden.

Ein weiterer wichtiger Punkt für die Zukunft ist die Datenerfassung. Diese sollte ermöglichen, nachträglich auf einfache Weise die Meßdaten mathematisch weiterzuverarbeiten (Integration, Differentiation usw.).

## 7. Anhang

Zur Durchführung der numerischen Rechnungen war die Lösung von Differentialgleichungen erforderlich. Dies geschah mit einem Runge-Kutta-Verfahren 4.Ordnung (/78/) nach der 3/8-Regel und einem Verfahren 6.Ordnung (/79/) mit der Matrix von Butcher (in /79/ zitiert, ein Matricelement falsch!). Das Programm war ursprünglich in Fortran geschrieben und wurde auf Basic übertragen. Die Rechnungen wurden durchgeführt auf dem Rechner cbm 3032 der Firma Commodore.

Die Zeichnungen wurden auf dem Drucker cbm 3022 der Firma Commodore mittels eines Programms, das Herr Brenk freundlicherweise zur Verfügung gestellt hatte, angefertigt.

Als Beispiel sei das zur Berechnung der Halbwertsbreiten verwendete Programm (siehe Abschnitt 4.4.2) kurz dargestellt.

Das Programm besteht aus 4 Hauptteilen. Zuerst werden die für die Differentialgleichung notwendigen Parameter eingelesen und die Belegung am Maximum ermittelt.

### BERECHNUNG DER BELEGUNG IM MAXIMUM

```
1000 PRINT#9,"ANFANGSBELEGUNG XI  ENERGIE E  READSORPTIONSPARAME
1020 L=L+1
1030 INPUT#1,XI,E,F
1035 IFL<LM THEN 1020
1040 DEFFNN(U)=AM+(F*(U-2*LOG(U)-1/U)-1/U+B)*(2*U*(1+F*(1-U)))
1050 S=.1:U0=.001
1060 A1=4.03640:A2=1.15198:B1=5.03637:B2=4.1916
1070 AM=E*(1-(E*E+A1*E+A2)/(E*E+B1*E+B2))
1080 B=1/XI-F*(XI-1/XI-2*LOG(XI))
1090 R=FNN(U0):U0=U0+S:V=FNN(U0)
1100 IFSGN(R)=SGN(V) THEN 1090
1110 U0=U0-S:S=S/2:IF S<1E-6 THEN 1150
1120 GOTO 1090
1150 PRINT#9,XI,E,F
1170 PRINT#9,"BELEGUNG AM MAXIMUM =",U0
1210 IFL=350 THEN STOP
1300 RETURN
```

Dann erfolgt die Definition der Differentialgleichung  
(in diesem Falle für eine Desorption 2.Ordnung)

```

1 OPEN9,4
2 OPEN1,1,0
3 PRINT#9
4 DIM T(2000),P(2000)
5 GOSUB1000
6 N=0

8 .....DEFINITION DER DIFFERENTIALGLEICHUNG
9 C
10 DEFFND(X)=C*Y*Y*EXP(M/X)/(1+F*(1-Y)*(1-Y))
12 M=-E
14 C=M*EXP(E)*(1+F*(1-U0)^2)^2/(2*U0*(1+F*(1-U0)))
16 W=2*(1-U0)*F+1/(M*U0*(1+F*(1-U0)^2))

```

Es folgt der eigentliche Lösungsteil. Das Runge-Kutta-Verfahren wurde mit einfacher und doppelter Schrittweite durchgeführt. Dies erlaubt eine Fehlerabschätzung und Fehlerkorrektur innerhalb des Programms. Es wurde in anderen Programmen zur Schrittweitensteuerung verwendet.

```

25 H1=1E-3
30 DD=0
50 PRINT#9,"NORMIERUNGSFAKTOR=",1/W
60 PRINT#9,"SCHRITTWEITE =",H1
100 K1=1/3:K2=2/3:K4=1/8:K5=3/8
145 X0=.5
150 Y0=XI
160 FORI=1TO3
170 IFI<>1THEN220
180 H=H1:X0=X0:Y0=Y0:GOTO290
220 IFI<>2THEN260
230 H=H1:X0=X0+H:Y0=Y0:GOTO290
260 H=2.*H1:X0=X0:Y0=Y0
290 Y=Y0
300 G1=FND(X0):Y=Y0+H*K1*G1:X1=X0+K1*H
340 G2=FND(X1):Y=Y0+H*(G2-K1*G1):X2=X0+K2*H
380 G3=FND(X2):Y=Y0+H*(G1-G2+G3):X3=X0+H
420 G4=FND(X3):YD=Y0+H*(K5*(G2+G3)+K4*(G1+G4))
440 IFI<>2THEN460
450 YK=YD
460 NEXTI
470 DY=(YK-YD)/15:Y0=YK+DY:Y=Y0:X0=X0+2*H1:DD=DD+ABS(DY)
480 D=W*FND(X0)
485 IFABS(X0-1)<H1THENPRINT#9,"BELEGUNG AM MAXIMUM =",Y0
490 IFD>1E-3THEN510
495 X0=X0+10*H1:Y0=XI:GOTO160
510 N=N+1:P(N)=D:T(N)=X0:NE=N
512 IFX0>1THEN514
513 GOTO160
514 IFD<.4THEN516
515 GOTO160

```

Die eigentliche Berechnung der Kenndaten erfolgte, nachdem die Lösung der Differentialgleichung abgeschlossen und als Feld gespeichert war.

#### BERECHNUNG DER KENNDATEN DES DESORPTIONSPROFILS

```
516 FORJ=1TO(NE-1)
517 IFP(J)>PMTHENPM=P(J)
518 IFT(J)>1THEN530
520 IFSGN(P(J)-.5)<>SGN(P(J+1)-.5)THEN550
525 GOTO600
530 IFSGN(P(J)-.5)<>SGN(P(J+1)-.5)THEN560
540 GOTO600
550 XU=2*H1*(.5-P(J))/(P(J+1)-P(J))+T(J):GOTO600
560 XH=2*H1*(P(J)-.5)/(P(J)-P(J+1))+T(J)
600 NEXTJ
710 PRINT#9,"XH=",XH,"XU=",XU
720 PRINT#9,"PM=",PM
730 PRINT#9,"HALBWERTSBREITE=",XH-XU
750 PRINT#9,"ASYMMETRIEPARAMETER=", (1-XU)/(XH-1)
753 PRINT#9,"FEHLER IN DER BELEGUNG =",DD
755 FORMM=1TO80:PRINT#9,"~":NEXT
760 PRINT#9
770 GOTO5
```

Alfred Mörtel

Lebenslauf

Am 3.8.1951 geboren als Sohn von Johann und Karoline Mörtel  
in Fürth

1957 Eintritt in die Friedrich-Ebert-Volksschule in  
Fürth

1961 Wechsel auf das Hardenberg-Gymnasium in Fürth

WS 1970/71 Beginn des Studiums der Physik an der Friedrich-  
Alexander-Universität Erlangen

Am 19.4. 74 Heirat mit Beate Neuwert

Diplomarbeit am Institut für Theoret. Physik  
der Universität Erlangen unter der Leitung von  
Prof. Dr. S. Heß

SS 1976 Diplom-Hauptprüfung in Physik

Ab 1.3.1977 Beginn der experimentellen Arbeiten zur Dissertation  
am Institut für Physikal. und Theoret. Chemie der  
Universität Erlangen unter der Leitung von  
Prof. Dr. G. Wedler

Am 27.5. 80 Geburt der Tochter Verena





